Beiträge zu Kinetik und Mechanismus der Reaktion von Azomethinen mit Perbenzoesäure

Reinhard Spangenberg

1967

Beiträge zu Kinetik und Mechanismus der Reaktion von Azomethinen mit Perbenzoesäure

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Ludwig-Maximilians-Universität

München

vorgelegt

von

Reinhard Spangenberg

aus

Breslau

1967

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

1. Berichterstatter: Prof. Dr. R. Huisgen

2. Berichterstatter: Prof. Dr. R. Gompper

Tag der mündlichen Prüfung: 20. 12. 1967

Meiner lieben Mutter

Dem Andenken meines Vaters

Die vorliegende Arbeit wurde auf Vorschlag und unter Anleitung von

Herrn Professor Dr. Rolf Huisgen

im Institut für Organische Chemie der Universität München in der Zeit von September 1963 bis März 1967 durchgeführt.

Meinem hochverehrten Lehrer danke ich herzlich für hilfreiche Unterstützung und großzügige persönliche Förderung.

Mein Dank gilt ferner den Damen und Herren des Physikalischen und Mikroanalytischen Labors für die Aufnahme der Spektren und Ausführung der Analysen.

INHALTSVERZEICHNIS

Seite

I. Einleitung und Problemstellung 1

1. Reaktionsschema 1
2. Mögliche Mechanismen der Oxaziridin-Bildung 2
3. Möglichkeiten experimenteller Unterscheidung 4

II. Ausarbeitung kinetischer Methoden 6

1. Bestimmung des entstandenen Oxaziridins 6
2. Bestimmung der unverbrauchten Persäure 7
3. Konkurrenzversuche 8

III. Kinetische Resultate 10

1. Wahl der Modellverbindungen 10
2. C-Aryl-azomethine 11
   a) Ermittlung der Reaktionsordnung 11
   b) Polare Substituenteneffekte 13
   c) Einfluß von N-Substituenten 15
   d) Säurekatalyse 17
   e) Lösungsmitteleinfluß 25
   f) Temperaturabhängigkeit 27
3. N-Aryl-azomethine 28
   a) Reaktionsordnung 28
   b) Polare Substituenteneffekte 29
   c) Sonstige N-Phenyl-azomethine 29
   d) Säurekatalyse 33
4. Aliphatische Azomethine 39

IV. Diskussion des Reaktionsmechanismus 41

1. Mechanismus der Hydrolyse der Aryliden-tert.-butylamine 41
2. Die unkatalysierte Reaktion von Azomethinen mit Perbenzoesäure. . 43
3. Mechanismus der säurekatalysierten Teilreaktion 45
4. Säurekatalyse und -hemmung beim Cyclohexyliden-anilin 46
5. Stabilität und Lebensdauer des Primäraddukts 48
6. Zur Auffassung der Oxaziridin-Bildung als Cycloaddition 49

Seite

V. Umsetzungen einiger Oxaziridine mit Acetylendicarbonsäure-dimethylester 51

VI. Experimenteller Teil

1. Ausgangsmaterialien 57

a) Perbenzoesäure 57

b) Lösungsmittel 57

c) Azomethine 58

2. Umsetzungen der Azomethine mit Perbenzoesäure 64

a) Quantitative Analysen 64

b) Versuche zur Isolierung einiger Oxaziridine 67

3. Kinetische Versuche 71

a) Zur Methode der Konzentrationsermittlung 71

b) Ausführung einer kinetischen Messung 73

c) Fehlergrenzen und Reproduzierbarkeit 76

d) Variationen der kinetischen Methode für spezielle Probleme 78

e) Berechnung der Funktion für die Abhängigkeit der RG-Konstanten des Benzyliden-tert.-butylamins von der Chloressigsäure-Konzentration 80

4. Umsetzungen einiger Oxaziridine mit Acetylendicarbonester 81

a) Umsetzung mit 2-Phenyl-3.3-pentamethylen-oxaziridin 81

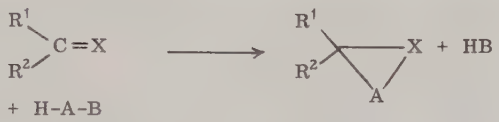
b) Umsetzung mit 2-tert.-Butyl-oxaziridin 82

c) Umsetzung mit 2-tert.-Butyl-3-phenyl-oxaziridin 83

I Einleitung und Problemstellung

1. Reaktionsschema

Die Synthese zahlreicher dreigliedriger Heterocyclen verläuft nach dem folgenden Schema:

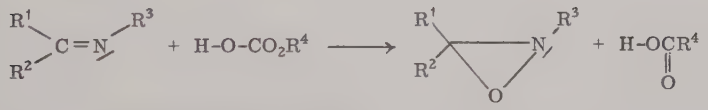


a) X = C(R³)(R⁴) (Alkene)

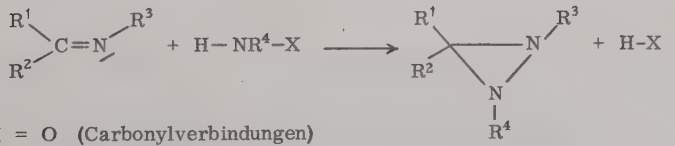
Mit H-A-B = Percarbonsäure entspricht dies der Epoxydation (1):

b) X = =N(R³) (Azomethine)

Persäuren liefern Oxaziridine (2):

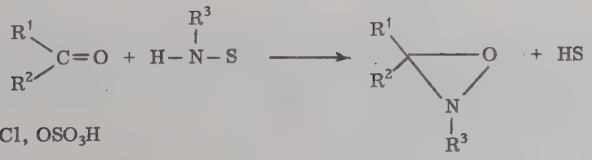


N-Chloramine oder Hydroxylamin-O-sulfonsäure ergeben Diaziridine (3):



c) X = O (Carbonylverbindungen)

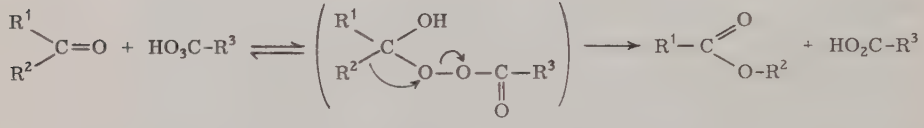
Mit N-Halogenaminen oder mit Hydroxylamin-O-sulfonsäure gelangt man zu Oxaziridinen (3, 4):



S = Cl, OSO_3H

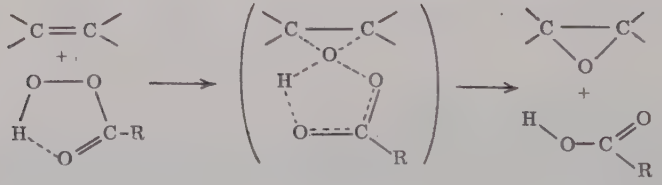
Mit Persäuren verläuft die Reaktion nicht analog. Bei der zu Carbonsäureestern führenden BAEYER-VILLIGER-Reaktion (5) kann ein dreigliedriges Peroxid nicht intermediär auftreten; O^{18}-Markierung zeigte nämlich, daß der Carbonyl-Sauerstoff als solcher im Ester erhalten bleibt (6).

An eine Addition der Persäure an die Carbonylgruppe - im Falle aliphatischer Aldehyde lassen sich solche Addukte gelegentlich fassen - schließt sich hier eine Sextett-Umlagerung an:



2. Mögliche Mechanismen der Oxaziridin-Bildung

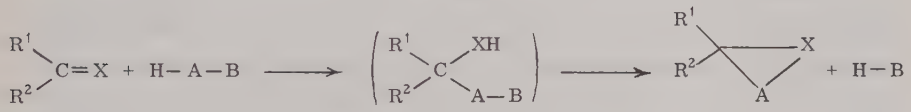
Ist die Gemeinsamkeit des Reaktionsschemas nur formal oder liegt ihr ein gemeinsamer Mechanismus zugrunde? Kinetische Untersuchungen liegen bisher nur für die Epoxydation (7) und die BAEYER-VILLIGER-Reaktion (8) vor. Die Epoxydation mittels Percarbonsäuren wird als ein Mehrzentrenprozeß formuliert, wobei das Alken im Übergangszustand eine positive Partialladung übernimmt; elektronenliefernde Substituenten wirken beschleunigend.



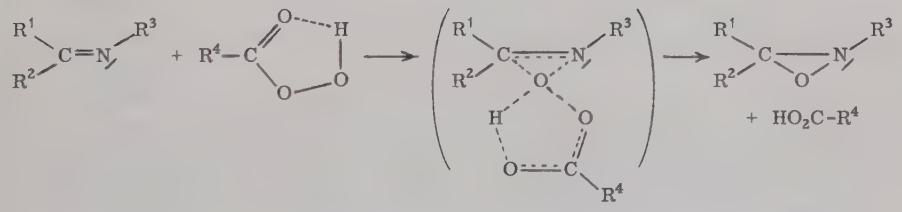
Ein Carbonium-Ion als Zwischenstufe ist unwahrscheinlich, da Substituenten die Reaktionsgeschwindigkeit nicht stark genug beeinflussen. Für substituierte Stilbene und Perbenzoesäure fand man einen ρ-Wert von -1.2 (7a).

Welche Mechanismen kommen sonst in Frage? Azene (R-N) sind an der Diaziridin-Bildung aus Azomethinen ebensowenig beteiligt wie O-Atome oder freie OH-Kationen an der Epoxydation der Olefine.

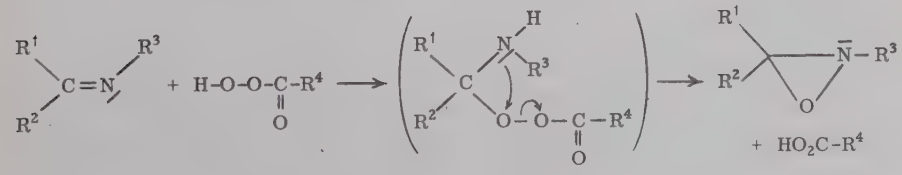
Azomethin- und Carbonyl-Doppelbindung sind jedoch stärker polarisiert als die CC-Doppelbindung der Alkene. Neben obiger Mehrzentrenaddition ist hier ein Weg mit primärer Anlagerung von H-AB an die Doppelbindung denkbar. Für die BAEYER-VILLIGER-Reaktion wurde dieser einleitende Schritt recht wahrscheinlich (8) gemacht. Die Folgereaktion bei der Diaziridin- und Oxaziridin-Bildung würde einer intramolekularen S_N2-Reaktion entsprechen, wie sie zum Beispiel von der basenkatalysierten Epoxydbildung aus Halogenhydrinen her bekannt ist.



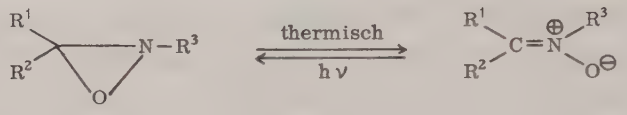
Für die Oxaziridin-Bildung aus Azomethinen und Persäuren seien die beiden mechanistischen Möglichkeiten skizziert. Eine Mehrzentrenaddition betont die Analogie zur Epoxydation:



Beim alternativen Reaktionsweg würde sich der HX-Addition an die CN-Doppelbindung eine intramolekulare Substitution am Peroxid-Sauerstoff anschließen. Für solche Substitutionsreaktionen gibt es zahlreiche Beispiele (9).



Dagegen läßt sich ein weiterer Reaktionsweg der Oxaziridin-Bildung ausschließen, bei dem die Persäure mit dem Azomethin-Stickstoff in ähnlicher Weise reagiert wie mit demjenigen tertiärer Amine.



So wie die letzteren durch nucleophile Substitution am Sauerstoff in Aminoxide übergehen, sollten aus Azomethinen Nitrone entstehen. Diese treten jedoch mit Sicherheit nicht als Zwischenstufen auf, da sich Oxaziridine beim Erhitzen exotherm in Nitrone umwandeln (10), und zwar über eine bemerkenswert hohe Aktivierungsschwelle von ca. 28 kcal/Mol hinweg. Photochemisch wurde eine Umwandlung von Nitronen in Oxaziridine öfters erzielt (11).

3. Möglichkeiten experimenteller Unterscheidung

Welche Möglichkeiten bestehen, um zwischen den beiden diskutierten Reaktionswegen experimentell zu unterscheiden?

Der Mehrzentrenprozeß ist einstufig, während beim zweiten Mechanismus eine Zwischenstufe auftritt. Man könnte versuchen, Reaktionsbedingungen zu finden, unter denen das intermediäre Addukt isoliert oder in einer Konkurrenzreaktion abgefangen werden kann. Für die Reaktion von Persäuren mit Azomethinen ist das bisher nicht gelungen, jedoch konnten E. HÖFT und A. RIECHE (12) jüngst bei der Umsetzung einiger Ketimine mit H_2O_2 in Äther α-Aminohydroperoxide isolieren, die beim Erhitzen in Benzol Oxaziridine lieferten. Der Mechanismus dieser Reaktion muß allerdings nicht notwendigerweise mit dem der Umsetzung von Persäuren mit Azomethinen übereinstimmen.

Wertvolle Aufschlüsse kann man sich von einer kinetischen Untersuchung der Reaktion versprechen. So sollte ein Mehrzentrenprozeß wie die Epoxydation (7) durch Carbonsäurezusatz nicht beschleunigt, eventuell - wegen einer durch Protonierung

verringerten Elektronendichte der CN-Doppelbindung - sogar verlangsamt werden. Beim zweistufigen Mechanismus sollte der Additionsschritt - analog zur BAEYER-VILLIGER-Reaktion (8) - säurekatalysiert sein, während der Ringschluß das freie Elektronenpaar am Stickstoff benötigt und durch eine Protonierung desselben gehemmt werden sollte.

Auch die polaren Substituenteneffekte sollten sich für beide Reaktionswege unterscheiden. Eine Beobachtung von PADWA (13) sei erwähnt, nach der 3-Acyl-oxaziridine aus den entsprechenden Azomethinen normal zugänglich sind, während N-Acyl-azomethine mit Persäure die der BAEYER-VILLIGER-Reaktion analogen Produkte (N-Acyl-imidsäureester bzw. deren Hydrolyseprodukte) ergeben. Allerdings zeigte schon H. KRIMM, der Entdecker der Oxaziridine, daß elektronenziehende Substituenten am Stickstoff den Oxaziridinring stark destabilisieren (14); die von PADWA isolierten Produkte könnten auch über ein intermediäres, instabiles Oxaziridin erklärt werden.

Der der Epoxydation der Olefine entsprechende Mehrzentrenprozeß sollte von elektronenliefernden Substituenten sowohl am Stickstoff als auch am Kohlenstoff der CN-Doppelbindung begünstigt werden. Beim zweistufigen Reaktionsweg dagegen sollte der Additionsschritt von elektronenanziehenden Substituenten am Kohlenstoff erleichtert werden, die Ringschlußreaktion aber umso rascher ablaufen, je elektronenreicher der Azomethinstickstoff ist. Es sind also unterschiedliche polare Substituenteneffekte zu erwarten.

II. Ausarbeitung kinetischer Methoden

Oxaziridine und Persäuren sind relativ starke Oxydationsmittel und können auf dem üblichen Wege jodometrisch bestimmt werden (2,4). Man kann Persäuren und Oxaziridine nebeneinander bestimmen unter Ausnutzung der Tatsache, daß Persäuren schon in neutraler Lösung Jodid oxydieren, während Oxaziridine im allgemeinen erst in essigsaurer Lösung Jod freisetzen. Manche Oxaziridine tun dies allerdings - wenn auch langsam - schon in neutraler Lösung. Eine zweite Möglichkeit beruht darauf, daß Thioäther, z.B. Diphenylsulfid (15) oder Dibenzylsulfid, und tert. Amine, z.B. Triäthylamin, mit Persäuren zu Produkten reagieren, die nicht mehr oxydierend wirken, ohne andererseits die Oxaziridine zu reduzieren. Die letzteren werden nach Entfernung der Persäure jodometrisch bestimmt.

Andere analytische Methoden, wie Gaschromatographie oder spektroskopische Verfahren, wurden angesichts der genauen und apparativ anspruchslosen maßanalytischen Bestimmung nicht näher geprüft.

Bei der nötigen Variation der Analysenverfahren bewährten sich die im folgenden beschriebenen Methoden für die kinetische Messung.

1. Bestimmung des entstandenen Oxaziridins

Hier mußte die nach der definierten Reaktionszeit noch vorhandene Persäure rasch beseitigt werden. Das von HORNER (15) verwendete Diphenylsulfid reagierte zu langsam. Dibenzylsulfid und Triäthylamin erwiesen sich als geeignet. Die so gestoppte Probe wurde dann angesäuert und mit Natriumjodid versetzt.

Diese Methode ist nur geeignet, wenn die zu bestimmende Oxaziridin-Menge mindestens 0.1 mMol beträgt, da durch Luftoxydation während der Titrationszeit ein geringer, schlecht reproduzierbarer Blindwert hervorgerufen wird. Manche Oxaziridine reagieren auch in geringer Konzentration nur langsam und nicht mehr vollständig mit dem Jodid-Ion. Als am besten geeignetes Lösungsmittel für die kinetischen Versuche erwies sich Diäthyläther, wie später gezeigt wird. Die Probenvolumina betrugen je 10 bzw. 15 ccm.

2. Bestimmung der unverbrauchten Persäure

Diese Methode bewährte sich besonders, da sich mit ihrer Hilfe sehr kleine Persäure-Mengen - bis herab zu 10^{-4} mMol - quantitativ erfassen ließen. Zur Vermeidung von Blindwerten, die beim Versetzen persäurefreier, aber Oxaziridin-haltiger Proben mit methanolischer Natriumjodidlösung auftraten, erwies es sich als zweckmäßig, durch Zusatz von Wasser das Reaktionsmedium zweiphasig zu machen. Die Reaktion des Jodid-Ions mit der Persäure trat dann immer noch momentan ein, während Oxaziridin und eventuell vorhandene Spuren von Ätherperoxiden dem Angriff des in der wäßrigen Schicht befindlichen Jodid-Ions entzogen waren.

Eine weitere Verminderung des Blindwerts erreichte man durch Zusatz von Cadmium-acetat zur Natriumjodid-Lösung. Wahrscheinlich vermindern die Cadmium-Ionen durch Bildung des kovalenten, mit Äther extrahierbaren Cadmiumjodids die Aktivität der Jodid-Ionen. Ätherische Cadmiumjodid-Lösung reagiert nicht mit Perbenzoesäure; erst auf Wasserzusatz wird Jod frei. Der Cadmiumacetat-Zusatz war für eine genaue Persäure-Bestimmung nicht unbedingt notwendig, er sicherte aber genaue Resultate, auch wenn zwischen der Freisetzung des Jods und seiner Bestimmung einige Zeit verging.

Als Mikrobürette verwendete man die "AGLA"-Mikrometer-Spritze. Man titrierte direkt in die als Reaktionsgefäße dienenden Reagenzgläser. In Anbetracht der recht hohen Reaktionsgeschwindigkeiten wurden die kinetischen Messungen bei 0^0 bzw. -50^0 ausgeführt. Bei diesen Temperaturen konnte man sich nur der Einzelprobentechnik bedienen und setzte für jede kinetische Messung im allgemeinen 9 Reaktionsmischungen an. Im Versuchsteil ist die Ausführung einer Messung genau beschrieben. Im folgenden werden alle auf diese Weise gemessenen RG-Konstanten als nach der "Standardmethode" ermittelt bezeichnet. In Ausnahmefällen mußte man von dieser Methode etwas abweichen; das Prinzip blieb aber stets gleich.

a) Auswertung

Für die meisten Experimente wurde ein so großer Überschuß des Azomethins über die Persäure verwendet, daß man die Reaktion nach der pseudoersten Ordnung auswerten konnte.

Da die Persäure-Konzentration zur Nullzeit sehr genau bestimmbar war, wurde darauf verzichtet, eine Auswertungsmethode zu wählen, bei der der Startpunkt der Reaktion in den Nullpunkt des Koordinatensystems fällt. Die Lage des Nullpunkts auf der Umsatz/Zeit-Geraden ist sonst ein wichtiges Kriterium für den ungestörten Ablauf der untersuchten Reaktion.

Man ermittelte zu den gemessenen Reaktionszeiten den dem Persäuregehalt äquivalenten Verbrauch an 0.1n Thiosulfat, dessen dekadischer Logarithmus in einem geeigneten Koordinatensystem gegen die Reaktionszeit aufgetragen wurde. Die resultierende Gerade wurde benutzt, um die dreifache Halbwertszeit der Reaktion direkt abzulesen. Nach der Gleichung

$$k_{1\psi} = \frac{3 \ln 2}{3\, t_{1/2}} = \frac{2.079}{3\, t_{1/2}} \qquad (t_{1/2} = \text{Halbwertszeit in sec}) \qquad (1)$$

wurde die Geschwindigkeitskonstante erster Ordnung erhalten. Division durch die Azomethinkonzentration nach der Gleichung

$$k_2 = k_{1\psi}/(A_o - \frac{B_o}{2}) \qquad (2)$$

A_o = Azomethin-Anfangskonzentration in Mol/l
B_o = Persäure-Anfangskonzentration in Mol/l

lieferte die gesuchte Geschwindigkeitskonstante zweiter Ordnung.

3. Konkurrenzversuche

Diese dritte prinzipielle Methode zur Gewinnung von Geschwindigkeitskonstanten wurde eingesetzt, um sehr rasch reagierende Azomethine zu untersuchen. Die Methode ist weniger genau als die direkte Messung. Man ließ zur Bestimmung der relativen Reaktionsgeschwindigkeiten das Azomethin mit etwa der zehnfachen Menge Dibenzylsulfid, dessen Reaktionsgeschwindigkeit gerade noch meßbar ist, um einen Unterschuß an Persäure konkurrieren und bestimmte nach Beendigung der Reaktion die Ausbeute an Oxaziridin. Werden zwei Azomethine unter gleichen Konzentrationsverhältnissen umgesetzt, so entspricht das Verhältnis der Oxaziridin-Ausbeuten unmittelbar der Konkurrenzkonstanten. Bezüglich der Grenzen dieser Methode gilt das für die jodometrische Oxaziridin-Bestimmung (II,1.) Gesagte.

Da man sowohl die Dibenzylsulfid- als auch die Azomethin-Konzentration groß genug gegenüber der Persäure-Konzentration wählen konnte, genügte zur Auswertung der Versuche die einfache Gleichung 3:

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{C_0 \cdot D}{A_0 \cdot E} \qquad (3)$$

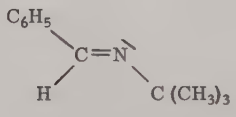
k_1 bzw. k_2 = Geschwindigkeitskonstanten der Oxaziridin- bzw. Dibenzylsulfoxid-Bildung, A_0 = Azomethin-Konzentration, C_0 = Dibenzylsulfid-Konzentration, D = Konzentration des gebildeten Oxaziridins, E = Konzentration des gebildeten Dibenzylsulfoxids.

III. Kinetische Resultate

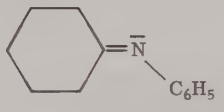
1. Wahl der Modellverbindungen

Für eine kinetische Untersuchung polarer Substituenteneffekte ist es zweckmäßig, aromatische Reste am Reaktionszentrum zu haben. Das geeignete Modell-Azomethin wäre demnach das Benzyliden-anilin. Leider führt dessen Reaktion mit Perbenzoesäure im präparativen Maßstab nicht zum Oxaziridin (17), sondern zu tiefgefärbten, nicht bekannten Folgeprodukten. Aus photochemischen Umsetzungen des Diphenylnitrons (11g,e) ist bekannt, daß 2.3-Diphenyl-oxaziridin in verdünnter Lösung für kurze Zeit existiert, jedoch nicht isoliert werden kann.

Es war daher unvermeidlich, der kinetischen Untersuchung mehrere Modelle zugrundezulegen. Nach Vorversuchen fiel die Wahl auf das Benzyliden-tert.-butylamin (I) für die Untersuchung der Substituenteneffekte am Azomethin-Kohlenstoff und auf das Cyclohexyliden-anilin (II) für die der Substituenteneffekte am Stickstoff.



I



II

Der Einfluß von Alkylsubstituenten am Stickstoff wurde an Benzaldehyd-Derivaten, der von Alkylsubstituenten am Kohlenstoff an Alkyliden-anilinen studiert.

Rein aliphatische Azomethine, wie z.B. Cyclohexyliden-cyclohexylamin, entzogen sich der direkten Messung wegen ihrer hohen Geschwindigkeitskonstanten.

Die Modellverbindungen I und II sind von EMMONS (32) bzw. KRIMM (14) mit Persäuren umgesetzt worden und haben in guten Ausbeuten Oxaziridine ergeben. Auch ein großer Teil der zu den kinetischen Versuchen benützten Derivate dieser Azomethine wurden schon in präparativem Maßstab oxidiert. Alle bisher dargestellten

Oxaziridine machten aus essigsaurer Kaliumjodidlösung die berechnete Menge Jod frei. Auch bei denjenigen Azomethinen, die kinetisch untersucht wurden, ohne daß man das Oxaziridin isolierte, überzeugte man sich durch quantitative Analyse vom vollständigen Ablauf der Oxaziridin-Bildung. Tab. 19 (S. 65) enthält die Ergebnisse dieser Analysen und Angaben darüber, welche der Oxaziridine auch präparativ zugänglich sind.

2. C-Aryl-azomethine

a) Ermittlung der Reaktionsordnung

Wenn bei einer Reaktion 2. Ordnung ein Reaktionspartner in großem Überschuß vorliegt, folgt die Reaktion dem Geschwindigkeitsgesetz 1. Ordnung bezüglich der Unterschußkomponente. Die Konstante pseudoerster Ordnung hängt jedoch nach der Gleichung

$$k_{1\psi} = k_2 \left(A_o - \frac{B_o}{2} \right) \qquad (4)$$

von der Konzentration A_o der Überschußkomponente ab, wenn B_o die Anfangskonzentration der Unterschußkomponente darstellt. Trägt man die für verschiedene Konzentrationen von A_o experimentell bestimmten $k_{1\psi}$-Werte gegen $A_o - \frac{B_o}{2}$ graphisch auf, ergibt sich eine durch den Koordinatenschnittpunkt führende Gerade mit der Steigung k_2.

Die Reaktion von Benzyliden-tert.butylamin (I) mit Perbenzoesäure erfüllt dieses Kriterium recht gut (Tab. 1 und Abb. 1). Damit ist gezeigt, daß diese Reaktion nach der 2. Ordnung verläuft.

Tabelle 1 Geschwindigkeitskonstanten der Umsetzung von Benzyliden-tert.-butylamin mit Perbenzoesäure in Äther bei -50^0 für verschiedene Azomethin-Konzentrationen; Standardmethode

Azomethin mMol/l	Persäure mMol/l	$10^4\ k_{1\psi}$ sec^{-1}	$10^3\ k_2$ l/Mol · sec
55.5	7.4	- [1]	1.51
111	6.6	1.65	1.53
222	6.7	3.58	1.64
333	6.6	5.40	1.63
444	6.6	6.98	1.58

[1] direkt nach 2. Ordnung ausgewertet

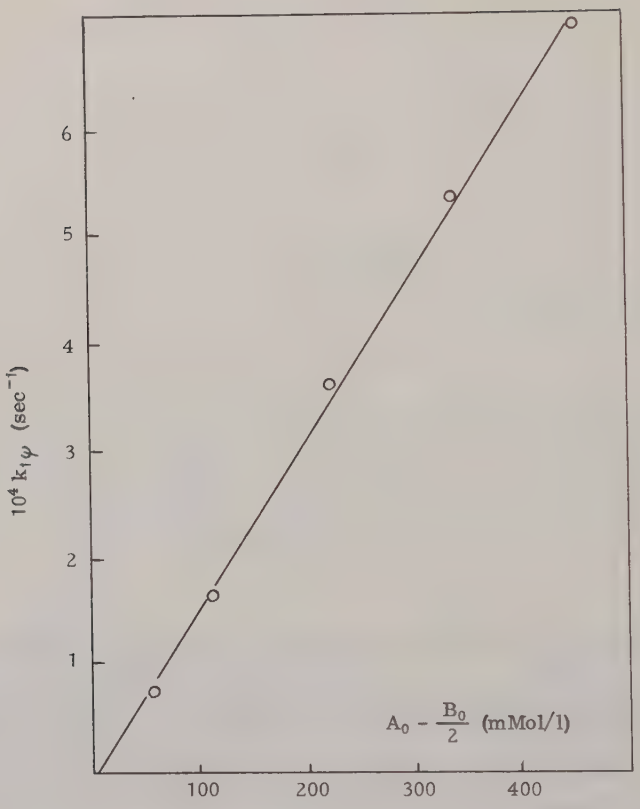
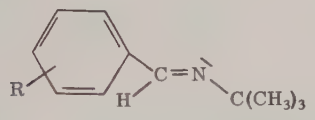


Abb. 1 Reaktion von Benzyliden-tert.-butylamin mit Perbenzoesäure in Äther bei -50°

Abhängigkeit der RG-Konstanten pseudoerster Ordnung von der Azomethin-Konzentration.

b) Polare Substituenteneffekte

Zur Feststellung elektronischer Einflüsse wurden die Geschwindigkeitskonstanten der kernsubstituierten Benzyliden-tert.-butylamine IIIa-d gemessen (Tab. 2).



III

IIIa: R = p-NO_2
IIIb: R = m-NO_2
IIIc: R = p-Cl
IIId: R = p-OCH_3

Tabelle 2 Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion substituierter Benzyliden-tert.-butylamine mit Perbenzoesäure in Äther bei -50^0; Standardmethode

Substituent R	Azomethin mMol/l	Persäure mMol/l	$10^4 k_{1\psi}$ sec^{-1}	$10^3 k_2$ l/Mol · sec	$10^3 k_2$ (mittel) l/Mol · sec
p-Nitro	55.5	7.2	-[1]	1.64	1.71
	111	7.2	1.85	1.73	
	167	7.2	2.88	1.76	
m-Nitro	55.5	7.3	-[1]	1.45	1.54
	111	7.3	1.60	1.50	
	167	7.3	2.69	1.64	
p-Chlor	55.5	6.9	-[1]	1.46	1.54
	111	6.9	1.58	1.48	
	167	6.9	2.62	1.59	
H	Mittelwert aus Tabelle 1				1.59
p-Methoxy	111	6.7	1.44	1.39	1.46
	122	6.7	3.20	1.46	
	133	6.7	5.02	1.52	

[1] direkt nach 2. Ordnung ausgewertet

Die Ergebnisse wurden, wie vorstehend beschrieben, graphisch ausgewertet. Tabelle 2 enthält die RG-Konstanten 2. Ordnung, die in Abb. 2 gegen die HAMMETTschen σ-Substituenten-Konstanten aufgetragen sind. Aus dem Diagramm ermittelte man ρ = +0.045. Daß die HAMMETT-Gerade nicht besonders gut erfüllt erscheint, liegt an der geringen Größenordnung der Unterschiede in den k_2-Werten.

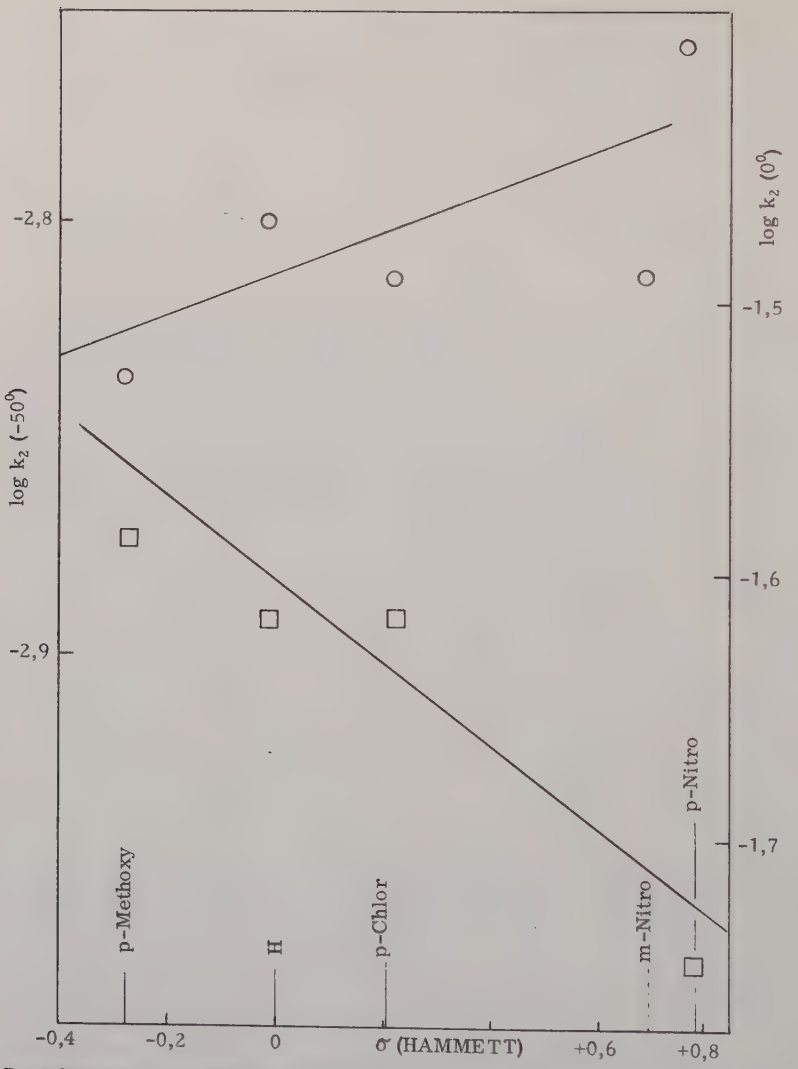


Abb. 2 Beziehung der Geschwindigkeitskonstanten der Aryliden-tert.-butylamine (Tab. 2 u. 3) zu den σ-Konstanten nach HAMMETT (18a). Lösungsmittel Äther.

Reaktionstemp. -50^0 (○ linker Ordinatenmaßstab)
bzw. 0^0 (□ rechter Ordinatenmaßstab)

Elektronische Substituenteneffekte am Azomethin-Kohlenstoff beeinflussen also die Oxaziridin-Bildung nur in verschwindendem Maße. Der Effekt ist so gering, daß nicht einmal sicher ist, ob sein Vorzeichen nicht auf eine zufällige Konvergenz der Temperaturgradienten bei der Meßtemperatur zurückgeht. Daher wurde die Versuchsreihe bei 0^0 wiederholt. Nachdem die 2. Reaktionsordnung als gesichert gelten konnte, genügte die Messung bei je einer Azomethin-Konzentration.

Tabelle 3 Geschwindigkeitskonstanten kernsubstituierter Benzyliden-tert.-butylamine mit Perbenzoesäure in Äther bei 0^0; Standardmethode

Substituent X	Azomethin mMol/l	Persäure mMol/l	$10^3\, k_{1\psi}$ sec^{-1}	$10^2\, k_2$ l/Mol · sec
p-Methoxy	103	2.5	2.65	2.57
H	51.6	2.5	1.24	2.40
p-Chlor	103	2.5	2.49	2.41
p-Nitro	51.6	2.5	0.885	1.71

Tab. 3 und Abb. 2 zeigen, daß die oben erwähnte Vermutung zutraf; der Substituenteneffekt hat seine Richtung umgekehrt. Das gefundene $\rho = -0.16$ ist ebenfalls sehr gering. Etwas besser wird die HAMMETT-Gerade, wenn man gegen σ^+-Werte aufträgt ($\rho = -0.11$).

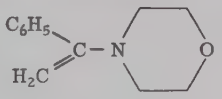
c) Einfluß von N-Substituenten

Die Reaktionsgeschwindigkeiten von C-Phenyl-azomethinen verschiedener N-Substituenten (IV) sind in Tab. 4 zusammengefaßt.

Wachsende Raumerfüllung des Alkylsubstituenten am Stickstoff scheint die Reaktion fast gar nicht zu beeinflussen.

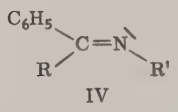
Methylsubstitution am Azomethin-Kohlenstoff beschleunigt die Reaktion um das 6fache (Vergleich von c und d). Allerdings besteht der Verdacht, daß das Azomethin IVd ein Gleichgewichtsgemisch mit wenig seines Enamin-Tautomeren V darstellt.

IV d V



VI

Als ähnlich gebautes Enamin wurde α-Morpholinostyrol (VI) in die kinetischen Messungen einbezogen. Sein k_2-Wert mit Perbenzoesäure in Äther bei 0^0 wurde zu 0.56 l/Mol · sec bestimmt (gleiche Meßmethode wie bei IVd). VI reagiert 3.5mal schneller als das Azomethin IVd. Ich kann daher nicht ausschließen, daß das Azomethin IVd über die Enaminform V mit der Persäure reagiert. Allerdings ließ sich das Oxaziridin isolieren; die jodometr. Bestimmung des Rohprodukts wies auf 95 %.



IV

IV	R	R'
a	H	C_2H_5
b	H	$CH(CH_3)_2$
c	H	C_6H_{12}
d	CH_3	C_6H_{12}
e	H	$C(CH_3)_3$
f	H	C_6H_5
g	H	C_6H_4Cl(m)
h	H	$C_6H_4OCH_3$(p)
i	H	$N(CH_3)C_6H_5$

Tabelle 4 Geschwindigkeitskonstanten einiger C-Phenyl-azomethine IV mit Perbenzoesäure in Äther bei 0^0; Standardmethode

Azomethin	Azomethin mMol/l	Persäure mMol/l	$10^4 k_{1\psi}$ sec^{-1}	$10^2 k_2$ l/Mol · sec
IVa	92.8	1.7	12.2	1.33
IVb	103	2.6	12.5	1.24
IVc	105	1.7	28.0	2.69
IVd	5.16	0.266	8.13 [1]	16.3
IVe	51.6	2.5	12.4	2.48
IVf	90.7	2.0	2.83	0.318 [2]
IVg	103	1.27	0.116	0.0116 [2]
IVh	103	1.3	1.57	0.154 [2]
IVi	103	0.5	0.205	0.0201 [2]

[1] Analytische Methode siehe exp. Teil [2] Es entsteht kein isolierbares Oxaziridin

Die Azomethine IVe - h wurden in die Tab. 4 aufgenommen, obwohl nicht sichergestellt ist, daß ihre Reaktionen mit Perbenzoesäure zu Oxaziridinen führen. Für Benzyliden-anilin (IVe) und Benzyliden-p-anisidin (IVh) ist dies wahrscheinlich der Fall, wie die Ergebnisse der Bestrahlung der entsprechenden Nitrone zeigen, deren Produkte ein qualitativ ähnliches Verhalten zeigen (11).

Die N-Aryl-azomethine unterscheiden sich zwar in ihren RG-Konstanten maximal um 27, lassen aber keine klare Beziehung zum üblichen Einfluß von Kernsubstituenten erkennen. Mit Sicherheit kann man lediglich sagen, daß der Austausch von N-Alkyl gegen N-Aryl die Persäure-Reaktion stark verlangsamt. Die RG-Konstante des N-Methyl-phenylhydrazons IVi zeigt, daß auch der N-Methyl-Phenyl-Rest diese verlangsamende Wirkung hat. Über die Reaktionsprodukte von IVi und Perbenzoesäure ist nichts bekannt. Man könnte daran denken, daß - ähnlich wie es PADWA (13) bei einem N-Acyl-Azomethin gefunden hat - eine Sextett-Umlagerung stattfindet. Die RG-Konstante der Oxaziridin-Bildung wäre dann noch kleiner als der gemessene Wert.

d) Säurekatalyse

Wie in Kap. I,3 dargelegt, nimmt die Frage der Säurekatalyse in der mechanistischen Diskussion eine Schlüsselstellung ein.

Die oben beschriebenen Versuche legen nahe, daß die Reaktionsgeschwindigkeit von Carbonsäuren nicht allzu stark beeinflußt wird, da man sonst eine Autokatalyse durch die im Zuge der Reaktion entstehende Benzoesäure beobachten müßte. Bei höherer Carbonsäure-Konzentration trat durchaus ein solcher Einfluß auf.

Setzte man der äther. Lösung des Azomethins I größere Mengen Benzoesäure zu (ca. 0.1 Mol/l), so begannen sich, spätestens beim Abkühlen, farblose Nadeln abzuscheiden, die wahrscheinlich aus Benzyliden-tert.-butylammonium-benzoat bestanden. Man mußte daher zur Untersuchung der Katalyse eine Carbonsäure wählen, deren Salze aus Äther nur sehr langsam kristallisierten. Essigsäure erwies sich als geeignet. Mit dieser Säure wurde nicht nur der Einfluß der Säurekonzentration auf die Geschwindigkeitskonstante bei konstanter Azomethin-Konzentration gemessen (Tab. 5), sondern auch die Reaktionsordnung des Azomethins bei dem verhältnismäßig hohen Säuregehalt von 0.4 Mol/l (Tab. 6) ermittelt.

Die Gegenwart von Essigsäure in so hoher Konzentration störte die analytische Methode. Es wurde daher für diese Versuche bei sonst gleicher Prozedur, wie in Kap. II,2 als Standardmethode beschrieben, die zum Abstoppen verwendete Natriumjodid-Lösung mit der zur annähernden Neutralisation der Essigsäure berechneten Menge Natriumhydroxid statt des Cadmiumacetats versetzt.

Die Abb. 3 verrät einen säurekatalysierten Anteil der Reaktion, der hinsichtlich Essigsäure zumindest bei niedriger Säurekonzentration der 1. Ordnung folgt. Daneben existiert aber ein Reaktionsweg, dessen Geschwindigkeit nicht von der Säurekonzentration abhängt und der bei Säurekonzentrationen unter 10 mMol/l für den Hauptteil des Persäureverbrauchs verantwortlich ist.

Tabelle 5 Kinetik der Reaktion von Benzyliden-tert.-butylamin mit Perbenzoesäure in Äther bei -50^0 in Abhängigkeit von der Konzentration zugesetzter Essigsäure; variierte Standardmethode; siehe Text.
Azomethin-Konzentration = 222 mMol/l

Essigsäure mMol/l	Persäure mMol/l	$10^4\, k_{1\psi}$ sec^{-1}
3 [1]	6.7	3.58
55.5	7.7	7.43
55.5	7.7	6.85
111	8.0	9.93
111	7.7	9.75
139	7.3	11.8
167	7.7	13.9
222	7.3	18.0
222	7.6	19.5
333	7.6	26.2
444	7.6	35.5
666	7.6	42.3
888	7.6	46.0

[1] Benzoesäuregehalt der Persäure

Tabelle 6 Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion von Benzyliden-tert.-butylamin mit Perbenzoesäure in Äther bei -50^0 in Abhängigkeit von der Azomethin-Konzentration in Gegenwart von 0.444 Mol/l Essigsäure. (Variierte Standardmethode; siehe Text)

Azomethin mMol/l	Persäure mMol/l	$10^4\ k_{1\psi}$ sec^{-1}	$10^2\ k_2$ l/Mol · sec
44.5	8.3	6.40	1.16
222	7.6	35.5	1.60
444	8.2	55.9	1.28

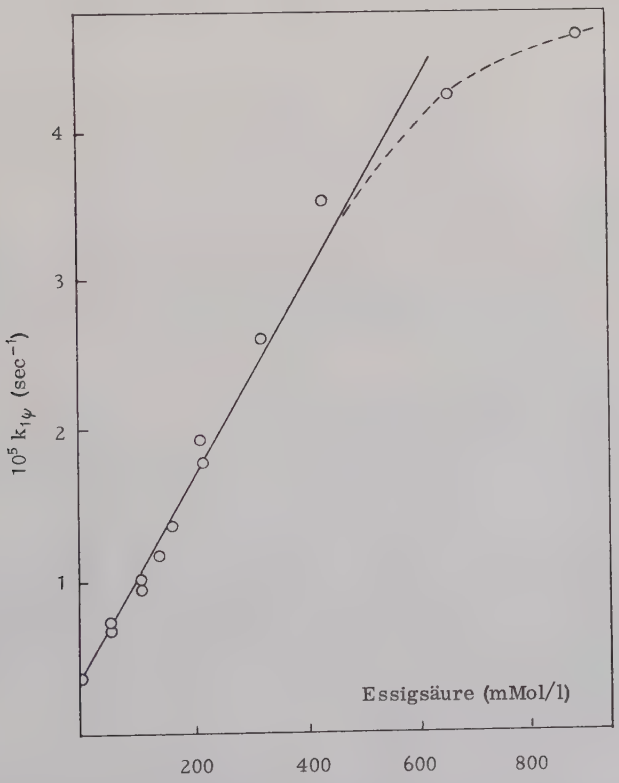


Abb. 3 Beziehung der RG-Konstanten des Benzyliden-tert.-butylamins (222 mMol/l) zur Konzentration zugesetzter Essigsäure (Äther, -50^0)

Auch bezüglich des Azomethins ist die säurekatalysierte Reaktion, wie Tab. 6 zeigt, 1. Ordnung. Insgesamt ergibt sich also eine Reaktionsgeschwindigkeit, die je einen Term 2. und 3. Ordnung enthält. Mit S als Säurekonzentration gilt:

$$-\frac{dB}{dt} = k_2AB + k_3ABS = k_{1\psi}B \qquad (5)$$

(A, B, S = Konzentrationen von Azomethin, Persäure, Essigsäure)

Die Konstanten ergeben sich zu

$$k_2 = 1.64 \cdot 10^{-3}\ \text{l/Mol} \cdot \text{sec}; \qquad k_3 = 2.98 \cdot 10^{-2}\ \text{l}^2/\text{Mol}^2 \cdot \text{sec}$$

Die Abweichungen von der durch diese Gleichung beschriebenen Geraden (Abb. 3) bei hohen Säurekonzentrationen können mehrere Ursachen haben. Einmal sind diese schnellen Reaktionen mit größerem Meßfehler behaftet, zum anderen wird durch hohe Zusätze eventuell schon der Charakter des Lösungsmittels verändert.

Die Säurekatalyse dürfte in einer der Persäure-Reaktion vorgelagerten reversiblen Protonierung des Azomethins bestehen. Die obige Gleichung deutet die Konkurrenz von protoniertem und unprotoniertem Azomethin um Perbenzoesäure an. Eine Abweichung von der Linearität bei hoher Säurekonzentration ist dann zu erwarten, wenn schon ein erheblicher Anteil des Azomethins protoniert ist; m.a. Worten, wenn die Konzentration des protonierten Azomethins nicht mehr linear mit derjenigen der Carbonsäure zunimmt, wie später noch genau abgeleitet wird.

Man sollte eine Abhängigkeit des k_3-Wertes von der Basizität des dem Azomethin zugrundeliegenden Amins erwarten. Ich verglich daher die Säurekatalyse der Reaktionen des Benzyliden-tert.-butylamins und des Benzyliden-anilins in Äther bei 0^0 (Tab. 7). Die Auswertung erfolgte wie oben beschrieben. Die Zahlenwerte für k_2 und k_3 ergaben sich aus Abb. 4.

Tabelle 7 Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante der Reaktion von Benzyliden-tert.-butylamin (I, 25.8 mMol/l) bzw. Benzyliden-anilin (IVf, 51.6 mMol/l) mit Perbenzoesäure in Äther bei 0^0 von der Konzentration zugesetzter Essigsäure; modifizierte Standardmethode, siehe Text.

Azomethin	Persäure mMol/l	Essigsäure mMol/l	$10^4 k_{1\psi}$ sec^{-1}	$10^3 k_2$ l/Mol · sec	$10^2 k_3$ $l^2/Mol^2 \cdot sec$
I	1.0	-	5.12		
I	1.1	103	11.3	20.5	24.1
I	1.1	206	17.0		
I	1.0	309	24.5		
IVf	1.0	-	1.34		
IVf	1.1	103	3.75	2.63	3.92
IVf	1.15	206	4.68		
IVf	1.35	309	7.87		

Die Reaktion des Benzyliden-anilins wird also von Essigsäure weniger beschleunigt als die des Benzyliden-tert.-butylamins; die Katalysekonstanten k_3 verhalten sich wie 1 : 6.4. Das stützt die dem Versuch zugrundeliegende Hypothese.

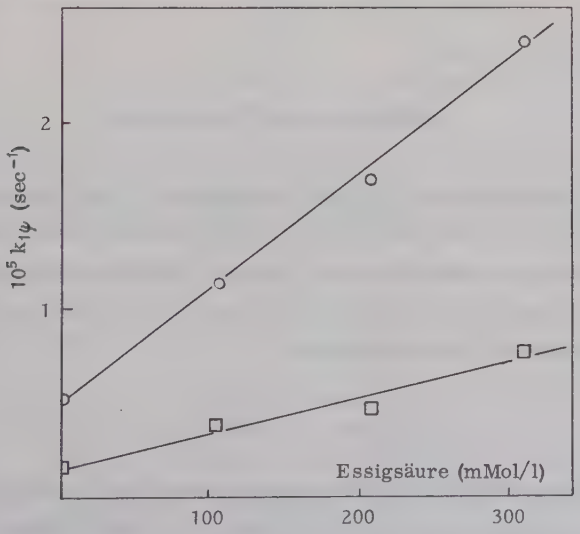


Abb. 4 Einfluß von Essigsäure auf den $k_{1\psi}$-Wert der Reaktion von Benzyliden-tert.-butylamin (□, 25,8 mMol/l) bzw. Benzyliden-anilin (○, 51,6 mMol/l) mit Perbenzoesäure bei 0^0 in Äther.

Mit einer stärkeren Säure als Essigsäure sollte es eventuell möglich sein, das ganze vorliegende Azomethin zu protonieren. Eine weitere Steigerung der Säurekonzentration sollte die Reaktionsgeschwindigkeit dann nicht mehr beeinflussen. Solche Versuche wurden mit Chloressigsäure durchgeführt, nachdem sich mit den stärkeren Säuren Trifluor- bzw. Trichloressigsäure keine kinetischen Messungen durchführen ließen. Diese Säuren waren aus dem Reaktionsmedium nicht rasch genug entfernbar, um eine Reaktion des Oxaziridins mit dem zugesetzten Jodid zu verhindern.

Tabelle 8 Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion von Benzyliden-tert.-butylamin (25.8 mMol/l) mit Perbenzoesäure (ca. 1.0 mMol/l) in Äther bei 0^0 in Abhängigkeit von der Konzentration zugesetzter Chloressigsäure; modifizierte Standardmethode, siehe Text.

Säure mMol/l	$10^4\, k_{1\psi}$ sec^{-1}
0.2 [1]	5.62
1.03	7.12
6.2	11.5
11.35	15.25
51.6	31.5
103	48.7
515	73.5

[1] Benzoesäuregehalt der Persäure

Abb. 5 zeigt, daß die gemessenen $k_{1\psi}$-Werte mit steigender Säurekonzentration deutlich einem Grenzwert zustreben, der der Reaktionsgeschwindigkeit des vollständig protonierten Azomethins entsprechen sollte. Quantitativ sollte der Kurvenverlauf sich durch folgende Gleichung wiedergeben lassen, wenn man die Konzentrationsabhängigkeit der Aktivitätskoeffizienten vernachlässigt:

$$k_{1\psi} = k_2(A_0 - y) + k_{3'} \cdot y \qquad (6)$$

k_2 und $k_{3'}$ = Geschwindigkeitskonstanten von unprotoniertem bzw. protoniertem Azomethin; A_0 = Anfangskonzentration an Azomethin; y = Konzentration des protonierten Azomethins.

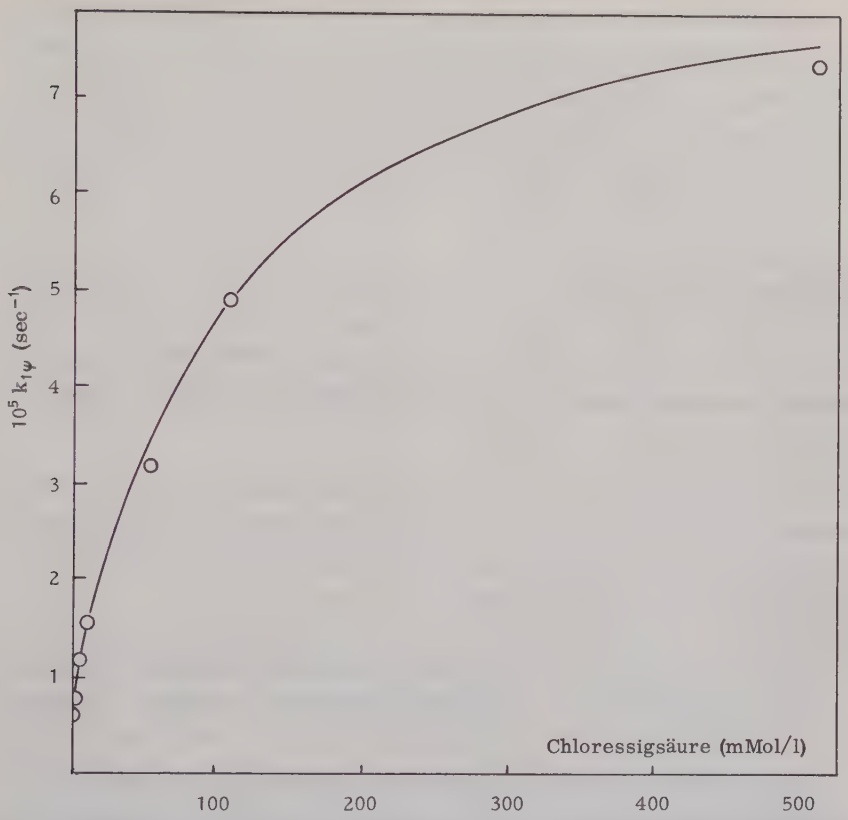


Abb. 5 Beziehung zwischen der Chloressigsäure-Konzentration und den RG-Konstanten der Reaktion von Benzyliden-tert.-butylamin (25,8 mMol/l) mit Perbenzoesäure in Äther bei 0^0. Die ausgezogene Kurve entspricht dem berechneten Verlauf.

Die nähere Betrachtung lehrt, daß y nicht die Konzentration des freien Azomethinium-Kations bedeuten kann. Dagegen sprechen schon die Versuche mit Essigsäure als Katalysator, bei denen eine lineare Abhängigkeit des katalysierten Anteils der Reaktionsgeschwindigkeit von der Säurekonzentration festgestellt wurde. Würde der k_3-Wert von der Konzentration des freien Azomethinium-Ions abhängen, so müßte gemäß Gleichung 7

$$\frac{[AH^+][S^-]}{[A]\,[HS]} = K; \qquad [AH^+]^2 = K \cdot [A] \cdot [HS] \qquad (\text{für } [AH^+] \ll [A] \text{ und } [HS]) \qquad (7)$$

der säurekatalysierte Teil der Reaktionsgeschwindigkeit von der Quadratwurzel der Säurekonzentration abhängen, da Azomethinium-Kation und Säure-Anion in gleicher Konzentration vorhanden sein müssen.

Wie die Meßergebnisse zeigen, treten solche freien Ionen, die in Äther unwahrscheinlich sind, nicht auf. Die Größe y kann aber ein assoziiertes Ionenpaar oder ein Wasserstoffbrücken-Komplex aus Azomethin und Säure bedeuten. Für diesen Fall gilt der folgende Gleichgewichtsausdruck:

$$\frac{y}{(A_0 - y)(S_0 - y)} = K$$

A_0 und S_0 = der Einwaage entsprechende Konzentrationen an Azomethin bzw. Säure (8)

Wie im experimentellen Teil näher ausgeführt, ließ sich mit Hilfe der Gleichungen (6) und (8) die experimentell gefundene Kurve der Abb. 5 berechnen. Für die noch unbestimmten Parameter K und k_3' ermittelte man dabei die folgenden Zahlen (mit $k_2 = 0.0205$ l/Mol · sec):

$$K = 12.0 \pm 5\%$$
$$k_3' = 0.346 \pm 2\% \text{ l/Mol} \cdot \text{sec}$$

Die Reaktion des Benzyliden-tert.-butylamins mit Perbenzoesäure wird von verschiedenen Süuren katalysiert. Daneben tritt immer auch der Term einer nichtkatalysierten Reaktion in Erscheinung. Handelt es sich dabei um eine Eigenkatalyse der schwachen Persäure? Dann sollte, um der Formalkinetik Genüge zu tun - die Reaktion ist erster und nicht zweiter Ordnung bezüglich Persäure - das angreifende Agens das Perbenzoat-Anion sein. Ist dieses Teilchen genügend nucleophil, um Benzyliden-tert.-butylamin auch ohne die Unterstützung einer vorangehenden Protonierung

anzugreifen? Es müßte dann auch einen basenkatalysierten Reaktionsweg geben.

In Äther als Lösungsmittel waren diesbezügliche Versuche wegen seines geringen Lösungsvermögens für Salze nicht durchzuführen. Auch sollten keine Stoffe anwesend sein, die ihrerseits mit dem Azomethin reagieren könnten. Man setzte daher aus der Persäure mit Kalium-tert.-butylat in Äther/t-Butanol das Perbenzoat-Anion frei.

Tabelle 9 Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion von Perbenzoat-Ion mit Benzyliden-tert.-butylamin in Äther/t-Butanol 1 : 1 (v/v) bei 0^0; Standardmethode

Azomethin mMol/l	Persäure mMol/l	t-Butylat mMol/l	$10^4\, k_{1\psi}$ sec^{-1}
10.3	0.67	0	30.5
93.5	0.67	1.0	1.37
103	0.67	3.0	1.66
0	0.67	1.0	1.44

Die in Tab. 9 enthaltenen Resultate zeigen, daß eine basenkatalysierte Reaktion nicht nachzuweisen ist. Findet sie statt, so ist sie jedenfalls langsamer als der Eigenzerfall der Perbenzoat-Ionen unter den Reaktionsbedingungen (Tab. 9, letzte Zeile), der bereits etwa 20mal langsamer ist als die unkatalysierte Reaktion.

Natürlich sagt der vorstehende Versuch nichts über den Mechanismus der nicht-katalysierten Teilreaktion aus. Eine Reaktion der Persäure mit Azomethin ist kinetisch nicht unterscheidbar von derjenigen des Azomethinium-Ions mit Persäure-Anion.

e) Lösungsmitteleinfluß

Der Vergleich der ersten Zeile von Tab. 10 mit den Daten der Tab. 8 lehrte, daß die Beimischung von t-Butanol zum normalerweise verwendeten Äther die Umsetzung des Azomethins mit Perbenzoesäure erheblich beschleunigte. In Tab. 10 sind die Geschwindigkeitskonstanten in einigen weiteren Lösungsmitteln aufgeführt.

Tabelle 10 Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion von Benzyliden-tert.-butylamin mit Perbenzoesäure bei 0^0 in verschiedenen Lösungsmitteln; Standardmethode. Temperaturkorrektur der Konzentrationen immer +3 %.

Solvens	Azomethin mMol/l	Persäure mMol/l	$10^4\ k_{1\psi}$ sec^{-1}	$10^2\ k_2$ l/Mol · sec
Äther	51.5	2.5	1.24	2.40
Tetrahydrofuran	51.5	0.71	2.54	4.93
n-Hexan	20.5	0.50	2.17	10.7
Essigester	10.3	0.50	2.56	25.6
Xylol	31.0	1.0	6.86	22.5
Tetrachlorkohlenstoff	10.3	0.90	2.77	27.8
Äther/t-Butanol (1 : 1, v/v)	10.3	0.67	3.05	30.5
THF/Wasser (9 : 1, v/v)	51.5	0.50	27.6	53.9
Chloroform	10.3	1.0	13.5	138
Acetonitril	0.96	0.96	- [1]	799

[1] direkt nach 2. Ordnung ausgewertet

Die Äther erwiesen sich als diejenigen Lösungsmittel, in denen die Reaktion am langsamsten abläuft. Die Reihe der übrigen Lösungsmittel beschleunigt die Reaktion mit steigender Polarität (Abb. 6). Eine solche Sonderstellung der Äther wurde auch für die Olefinoxydation beschrieben, die man allerdings nur in wenigen Lösungsmitteln untersuchte (7). Zusatz von t-Butanol zum Äther oder von Wasser zum Tetrahydrofuran erhöht die Reaktionsgeschwindigkeit erheblich. Es liegt nahe, die Sonderstellung der Äther mit einer starken Bindung der Persäure über H-Brücken in Zusammenhang zu bringen. M.a. Worten, Azomethine sind in Äther schwächere Basen als in Kohlenwasserstoffen.

Die Lösungsmittelabhängigkeit wird noch später als mechanistisches Kriterium diskutiert werden.

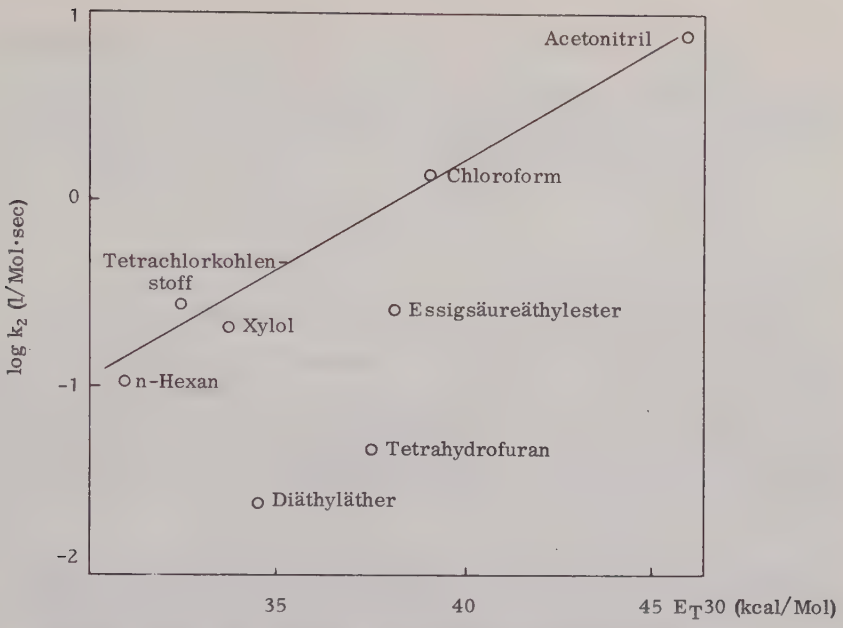


Abb. 6 Beziehung zwischen den Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion von Benzyliden-tert.-butylamin mit Perbenzoesäure bei 0^0 zu den E_T30-Parametern (26) einiger Lösungsmittel.

f) Temperaturabhängigkeit

Oben wurde die Kinetik der Perbenzoesäure-oxydation des Benzyliden-tert.-butylamins in Äther für zwei weit auseinanderliegende Temperaturen mehrfach gemessen. Man kann aus diesen Daten die Aktivierungsparameter berechnen. Da die bisherigen Ergebnisse dafür sprechen, daß die untersuchte Reaktion einen mehrstufigen Prozeß darstellt, erhält man als Parameter zusammengesetzte Größen, die keine Signifikanz für einen einzelnen Reaktionsschritt besitzen.

Zur Berechnung verwendete man folgende Wertepaare:

$T_1 = 273.2^0K$ $\quad k_1 = 2.18 \cdot 10^{-2}$ l/Mol · sec

$T_2 = 223.2^0K$ $\quad k_2 = 1.59 \cdot 10^{-3}$ l/Mol · sec

und erhielt: E_A (Arrhenius) = 6.5 kcal/Mol; log A = 3.5

$\Delta H^{\ddagger}$ (Eyring) = 5.8 kcal/Mol; $\Delta S^{\ddagger}$ = -45 Clausius

Solche Aktivierungsparameter können zur Vorausberechnung der Geschwindigkeitskonstanten bei anderen als den gemessenen Temperaturen dienen, erlauben dagegen keine Aussage über die Höhe der Energieschwellen der einzelnen Reaktionsschritte.

3. N-Aryl-azomethine

a) Reaktionsordnung

An zwei Beispielen, Cyclohexyliden-anilin und Cyclohexyliden-m-chloranilin, wurde auch in dieser Reihe die Reaktionsordnung des Azomethins geprüft. Die kinetischen Daten stammen aus verschiedenen Meßreihen, die zu anderen Zwecken zusammengestellt wurden. Die Azomethin-Konzentration ist daher nicht systematisch variiert. Man erkennt dennoch, daß die lineare Abhängigkeit von der Azomethin-Konzentration recht gut erfüllt ist.

Tabelle 11 Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion von Cyclohexyliden-anilin bzw. Cyclohexyliden-m-chloranilin mit Perbenzoesäure bei verschiedenen Azomethin-Konzentrationen in Äther bei 0^0; Standardmethode.

Azomethin	Azomethin mMol/l	Persäure mMol/l	$10^4\, k_{1\psi}$ sec^{-1}	$10^2\, k_2$ l/Mol · sec
Cyclohexyliden-anilin	4.15	0.34	5.36	13.4
"	4.22	0.30	5.37	13.2
"	5.15	0.31	6.76	13.5
"	10.1	0.44	13.75	13.8
Cyclohexyliden-m-chloranilin	10.3	0.70	3.00	2.00
	26.8	0.38	5.41	2.04

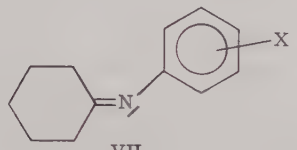
Es ergaben sich folgende Mittelwerte:

Cyclohexyliden-anilin: $k_2 = 1.35 \cdot 10^{-1}$ l/Mol · sec

Cyclohexyliden-m-chloranilin: $k_2 = 2.02 \cdot 10^{-2}$ l/Mol · sec

b) Polare Substituenteneffekte

Am Beispiel von vier im Phenylkern substituierten Cyclohexyliden-anilinen (VIIa-d) wurde gezeigt, wie sich eine Änderung der Elektronendichte am Azomethin-Stickstoff auf die Reaktionsgeschwindigkeit des Cyclohexyliden-anilins auswirkt.



VII

VII	X
a	m-Chlor
b	p-Chlor
c	p-Methyl
d	p-Methoxy

Tabelle 12 Geschwindigkeitskonstanten der Reaktionen substituierter Cyclohexyliden-aniline mit Perbenzoesäure in Äther bei 0^0; Standardmethode

Substituent	Azomethin mMol/l	Persäure mMol/l	$10^3\ k_{1\psi}$ sec^{-1}	$10^2\ k_2$ 1/Mol · sec
m-Chlor	Mittelwert aus Tabelle 11			0.202
p-Chlor	20.6	0.67	1.75	0.862
H	Mittelwert aus Tabelle 11			1.35
p-Methyl	11.2	0.42	3.58	3.26
p-Methoxy	0.80	0.79	- [1]	12.1

[1] nach 2. Ordnung ausgewertet

Man sieht sofort, daß elektronische Einflüsse auf den Azomethin-Stickstoff die Reaktionsgeschwindigkeit stärker verändern als dies beim Azomethin-Kohlenstoff der Fall war. Trägt man die Logarithmen der Geschwindigkeitskonstanten 2. Ordnung gegen die σ-Konstanten nach HAMMETT auf (Abb. 7), so ergibt sich eine Gerade mit $\rho = -2.4$.

c) Sonstige N-Phenyl-azomethine

An weiteren N-phenyl-azomethinen wurde die Wirkung der Substitution am Azomethin-Kohlenstoff auf die Reaktionsgeschwindigkeit mit Perbenzoesäure untersucht.

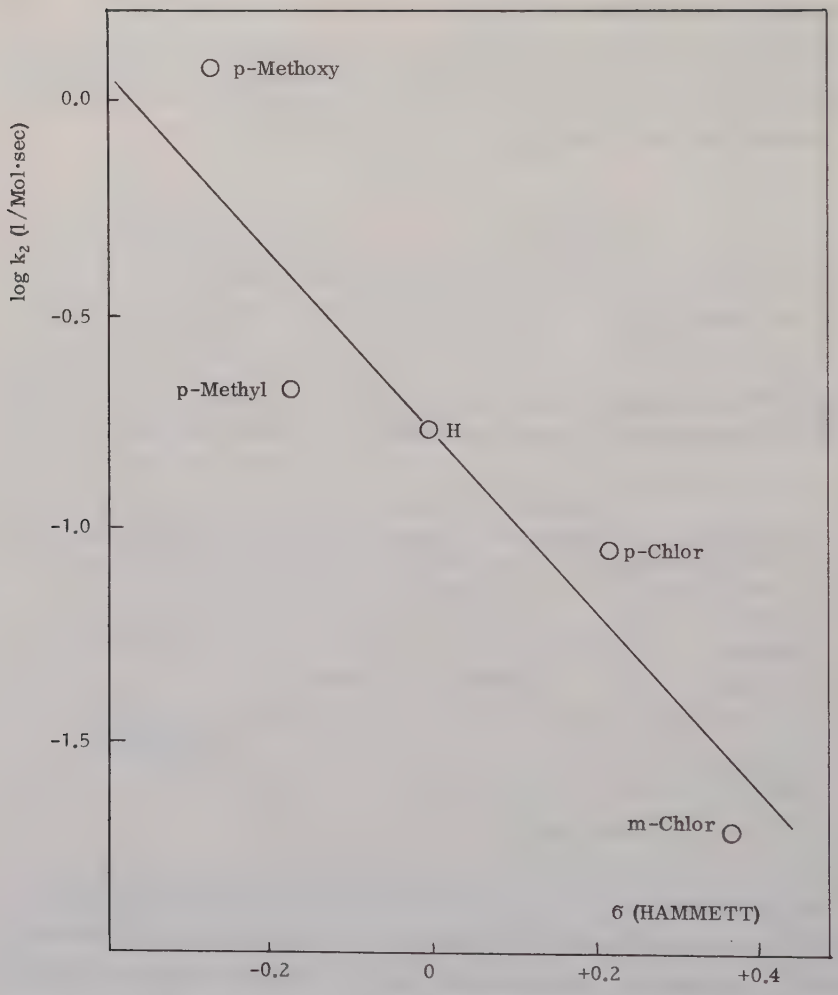
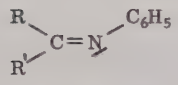


Abb. 7 Beziehung der log k_2-Werte der Umsetzungen einiger Cyclohexyliden-aryl-amine mit Perbenzoesäure (0^0, Äther) zu den σ-Konstanten nach HAMMETT (18a).

Leider erwies sich die Auswahl an geeigneten Azomethinen als sehr begrenzt. Anile einfacher aliphatischer Aldehyde, die noch über α-ständige H-Atome verfügen, polymerisierten so leicht, daß eine Reindarstellung nicht gelang. Bei den in der Literatur (19) referierten Substanzen dieser Art handelt es sich sicher nicht um die Monomeren. Im einzelnen wurden die Geschwindigkeitskonstanten folgender Azomethine bestimmt:



VIIIa-i

VIIIa	R + R' = $-(CH_2)_4-$
VIIIb = II,	R + R' = $-(CH_2)_5-$
VIIIc	R + R' = $-(CH_2)_7-$
VIIId	R = R' = $-C_2H_5$
VIIIe	R = $-C(CH_3)_3$, R' = $-CH_3$
VIIIf	R = $-C(CH_3)_3$, R' = H
VIIIg	R = $-CH=CH-C_6H_5$, R' = H
VIIIh = IVf,	R = $-C_6H_5$, R' = H
VIIIi	R = R' = $-CO_2C_2H_5$

Tabelle 13 Geschwindigkeitskonstanten der Reaktionen einiger N-Phenyl-azomethine mit Perbenzoesäure in Äther bei 0°; Standardmethode

Azomethin	Azomethin mMol/l	Persäure mMol/l	$10^4\, k_{1\psi}$ sec^{-1}	$10^2\, k_2$ l/Mol · sec
VIIIa Cyclopentyliden-anilin	19.5	0.63	11.5	5.90
VIIIb Cyclohexyliden-anilin	Mittelwert aus Tab. 11			13.5
VIIIc Cyclooctyliden-anilin	1.03	0.352	- [1]	20.4
VIIId Diäthylketon-anil	21.8	0.73	4.68	2.21
VIIIe Pinakolon-anil	41.2	0.36	0.463	0.112
VIIIf Pivalaldehyd-anil	103	0.34	0.277	0.269
VIIIg Zimtaldehyd-anil	20.6	1.0	1.35	0.65 [2]
VIIIh Benzyliden-anilin	90.7	2.0	2.83	0.318
VIIIi Mesoxalester-anil	103	1.0	24 Stdn.	kein Umsatz [2]

[1] nach 2. Ordnung ausgewertet; das Azomethin enthält wahrscheinlich Enamin-Tautomeres

[2] Infolge der Eigenfarbe des Azomethins etwas variierte Titrationsmethode.

Die Meßpunkte streuen stark (± 30 %)

Aus den Meßergebnissen entnimmt man, daß der Einfluß der Ringgröße bei den Derivaten der cyclischen Ketone nicht den erwarteten Gang mit einem Maximum für das Cyclohexanon-Derivat zeigt, wie er für andere Umwandlungen eines sp^2- in ein sp^3-Zentrum in Cycloalkanringen gefunden wurde.

Die ätherische Lösung des unerwartet rasch reagierenden Cyclooctyliden-anilins addierte, wie das in Kap. 2c behandelte Acetophenon-cyclohexylimin (IVd), das aus der Persäure freigesetzte Jod und störte so die kinetische Messung. Zur Umgehung der Störung mußte man die verwendete Jodidlösung mit Essigsäure ansäuern und das freigesetzte Jod sofort titrieren. Dasselbe Verhalten – Jodverbrauch in neutraler Lösung, der beim genügend starken Ansäuern unterbleibt – zeigte das als Vergleichsmaterial verwendete Enamin α-Morpholino-styrol (VI). Enamine sind verhältnismäßig starke Basen und anscheinend in essigsaurer Lösung praktisch vollständig protoniert; die dabei gebildeten Immoniumsalze addieren kein Jod mehr. Anders als beim Acetophenon-cyclohexylimin (IVd) war im Falle des Cyclooctyliden-anilins die jodometrisch gefundene Ausbeute an Oxaziridin nie höher als 60 %. Das kann seinen Grund einerseits in der sehr geringen Stabilität dieses Oxaziridins haben, andererseits kann dadurch der Ablauf einer Nebenreaktion angezeigt werden.

Der Vergleich der Geschwindigkeitskonstanten der aliphatischen Keton-anile zeigt, daß raumerfüllende Substituenten am Azomethin-Kohlenstoff die Geschwindigkeit deutlich herabsetzen, im Gegensatz zum Verhalten von Alkylsubstituenten am Azomethin-Stickstoff. Das Anil (VIIIe) des Methylketons Pinakolon reagiert 2.4mal langsamer als das des entsprechenden Aldehyds (Pivalaldehyd, VIIIf), auch im Gegensatz zur Reihe der C-Phenyl-azomethine, in der das Acetophenon-Derivat schneller reagierte als das Benzaldehyd-Derivat. Allerdings ist das letztere Resultat mit einiger Unsicherheit behaftet (siehe oben).

Ebenso wie durch sterische Abschirmung wird die Geschwindigkeit auch durch elektronenanziehende Gruppen am Azomethin-Kohlenstoff herabgesetzt. Die Elektronendichte am Azomethin-Kohlenstoff nimmt in der Reihe Cyclohexanon-anil, Zimtaldehyd-anil, Benzyliden-anilin, Mesoxalester-anil ab. Das letztere reagiert mit Persäure nur noch langsam in hoher Konzentration unter Teerbildung; ein Oxaziridin ließ sich nicht mehr fassen. Dieses Verhalten ist angesichts der besonders großen Additionsbereitschaft der C=O-Doppelbindung des Mesoxalsäureesters erstaunlich.

d) Säurekatalyse

Einige der bisher gewonnenen Ergebnisse zeigen, daß man Beobachtungen in der Reihe der C-Phenyl-azomethine nicht unbedingt auf die Reihe der N-Phenyl-azomethine übertragen kann. Darum wurde der Einfluß von Carbonsäuren auf die Reaktionsgeschwindigkeit in dieser Reihe erneut untersucht (Tab. 14 und 15 sowie Abb. 8). Die durch Säure hervorgerufene Beschleunigung ist beim Cyclohexyliden-anilin nur etwa halb so groß wie diejenige, die bei Benzyliden-tert.-butylamin beobachtet wurde.

Tabelle 14 Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion von Cyclohexyliden-anilin mit Perbenzoesäure in Äther bei 0^0 in Abhängigkeit von der Konzentration zugesetzter Essigsäure; Standardmethode

Essigsäure mMol/l	Azomethin mMol/l	Persäure mMol/l	$10^4\ k_{1\psi}$ sec^{-1}	$10\ k_2$ l/Mol · sec
2 [1]	4.22	0.30	5.37	1.32
10.3	5.15	0.16	7.54	1.49
20.6	5.15	0.16	8.36	1.65
30.9	5.15	0.16	9.70	1.91
51.5	5.15	0.16	12.6	2.49
103	4.22	0.30	11.1	2.73
155	5.15	0.19	14.6	2.89
206	4.22	0.30	12.8	3.13
309	5.15	0.19	17.7	3.50
2 [1)]	10.3	0.42	14.2	1.40
12.4	10.1	0.44	16.5	1.67
30.9	10.1	0.44	21.2	2.14
51.5	10.3	0.42	25.5	2.52
103	10.3	0.42	29.7	2.94
309	10.3	0.42	48.6	3.80

[1)] maximaler Benzoesäuregehalt am Ende der Reaktion.

Tabelle 15 Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion von Cyclohexyliden-m-chloranilin mit Perbenzoesäure in Äther bei 0^0 in Abhängigkeit von der Konzentration zugesetzter Essigsäure. Modifizierte Standardmethode, siehe exp. Teil.

Essigsäure mMol/l	Azomethin mMol/l	Persäure mMol/l	$10^4\ k_{1\psi}$ sec^{-1}	$10^2\ k_2$ l/Mol · sec
2 [1)]	26.8	0.38	5.41	2.04
10.3	26.8	0.38	6.97	2.62
51.5	26.8	0.38	7.80	2.93
103	26.8	0.38	8.85	3.33

[1)] maximale Benzoesäurekonzentration nach Beendigung der Reaktion

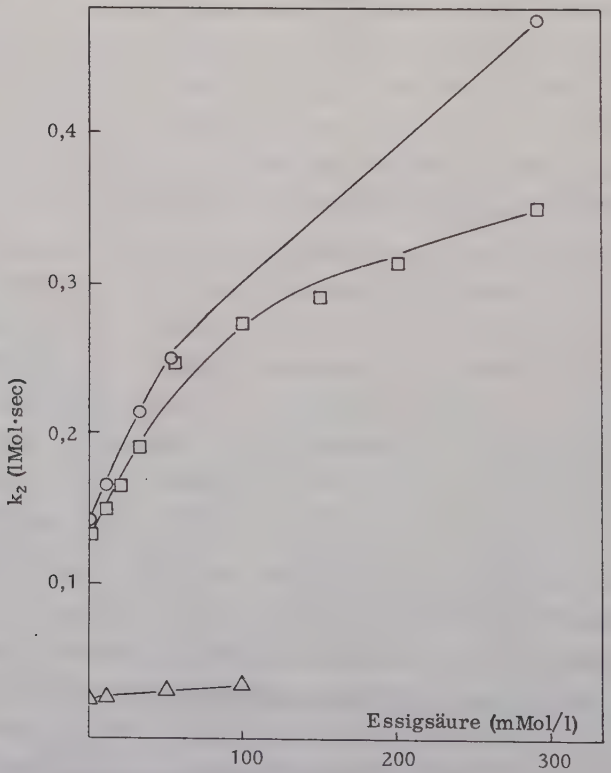


Abb. 8 RG-Konstanten der Reaktion von Cyclohexyliden-anilin (○10,3 mMol/l; □ 5,15 mMol/l) bzw. Cyclohexyliden-m-chlor-anilin (△ 26,8 mMol/l) mit Perbenzoesäure in Äther bei 0^0 in Abhängigkeit von der Essigsäurekonzentration.

Beim Cyclohexyliden-m-chlor-anilin ist eine Beschleunigung der Reaktion durch die Essigsäure praktisch nicht mehr festzustellen (Tab. 15 und Abb. 8). Die gegenüber Cyclohexyliden-anilin verminderte Basizität dieses Azomethins bietet wohl einen ausreichenden Grund dafür. Für das letztere Azomethin, das vermutlich weniger basisch ist als Benzyliden-tert.-butylamin, sollte man wie bei diesem eine lineare Abhängigkeit der RG-Konstanten von der Säurekonzentration erwarten. Die gefundene Nichtlinearität könnte darauf zurückgehen, daß bei höheren Säurekonzentrationen ein Teil des Azomethins in einer unbekannten Nebenreaktion verbraucht wird, so daß die effektive Azomethin-Konzentration absinkt. Es war jedoch für die Reproduzierbarkeit der gemessenen RG-Konstanten gleichgültig, wieviel Zeit zwischen dem Vorbereiten der essigsauren Azomethin-Lösung und der kinetischen Messung verging. Das 2-Phenyl-3.3-pentamethylen-oxaziridin störte die jodometrische Persäurebestimmung nicht, wie entsprechende Versuche ergaben. Die Streuung der einzelnen Meßpunkte war nur wenig größer als bei den Versuchen ohne Säurezusatz. Läßt man die nicht ganz auszuschließende Möglichkeit von Nebenreaktionen außer Betracht, so könnte die Abnahme der katalytischen Wirksamkeit der Essigsäure mit steigender Konzentration einen Wechsel im geschwindigkeitsbestimmenden Reaktionsschritt andeuten.

Ersetzt man den Katalysator Essigsäure durch die stärkere Chloressigsäure, so beobachtet man, daß die RG-Konstante bei 10 mMol/l Chloressigsäure ein Maximum erreicht und dann mit steigender Säurekonzentration abnimmt. Die Unterschiede in den k_2-Werten sind zwar bescheiden, angesichts der zum Erreichen des Maximums benötigten geringen Säurekonzentration aber nicht zu vernachlässigen (Tab. 16 und Abb. 9). Auch für diese Messungen gilt, daß der Ablauf störender Nebenreaktionen nicht sicher ausgeschlossen werden kann. Die oben erwähnte Unabhängigkeit der RG-Konstanten von der Zeit zwischen Ansetzen der Probe und Ausführung der Messung war hier nicht mehr gegeben. Mit einer chloressigsauren Azomethin-Lösung wurden nach 4 Stdn. um 10-20 % zu niedrige Werte gemessen. Um diese Fehlerquelle auszuschalten, legte man die chloressigsaure Persäurelösung vor und injizierte das Azomethin erst zu Reaktionsbeginn. Bei der kurzen Reaktionszeit von max. 50 Min. sollten so azomethinverbrauchende Nebenreaktionen nur noch eine untergeordnete Rolle spielen. Die Streuung der Meßpunkte blieb im Rahmen des üblichen, Abweichungen von der pseudoersten Ordnung wurden nicht gefunden. Parallelversuche mit 2-Phenyl-3.3-pentamethylen-oxaziridin stellten sicher, daß analytisch nur die unverbrauchte Persäure erfaßt wurde, nicht aber das gebildete Oxaziridin.

Tabelle 16 Abhängigkeit der RG-Konstante der Reaktion von Cyclohexyliden-anilin (4.15 bzw. 5.15 mMol/l) mit Perbenzoesäure (0.34 bzw. 0.31 mMol/l) in Äther bei 0^0 von der Konzentration zugesetzter Chloressigsäure; modifizierte Standardmethode, siehe Text.

Chloressigsäure mMol/l	$10^4\ k_{1\psi}$ sec^{-1}		$10\ k_2$ l/Mol · sec	
- [1]	5.36	6.76	1.34	1.31
1.03	6.36	7.16	1.59	1.40
10.3	9.80	12.3	2.45	2.39
51.5	7.46	7.16	1.83	1.40
103	5.22	6.76	1.31	1.31

[1] maximaler Benzoesäuregehalt 1 mMol/l

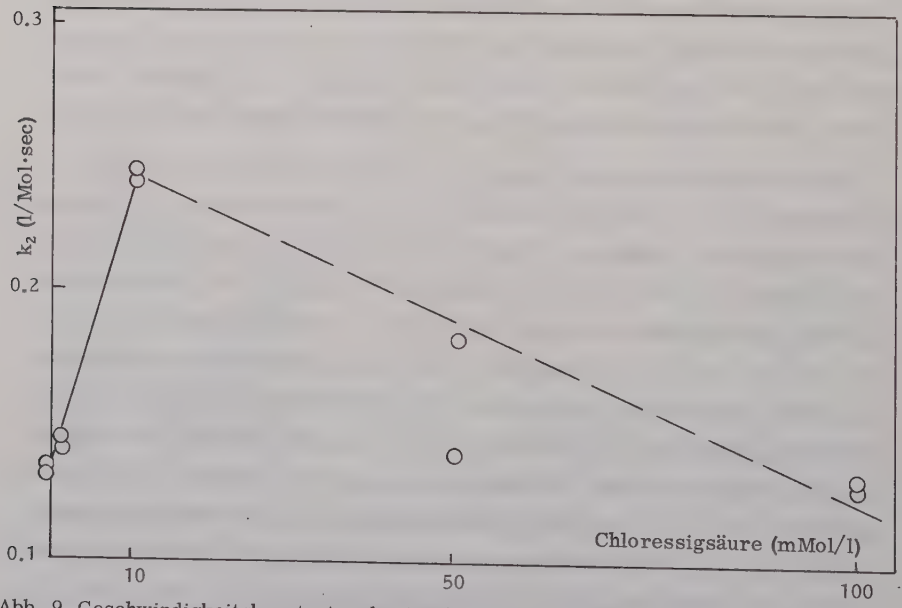
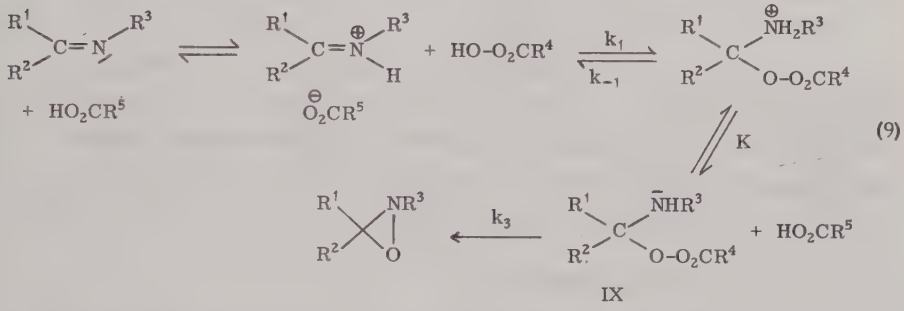


Abb. 9 Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion des Cyclohexyliden-anilins mit Perbenzoesäure in Äther bei 0^0 in Abhängigkeit von der Konzentration zugesetzter Chloressigsäure.

Die gefundene Abhängigkeit der RG-Konstanten von der Chloressigsäure-Konzentration kann mit Hilfe der Annahme eines Wechsels im RG-bestimmenden Reaktions-

schritt gedeutet werden. Daneben ist, wie oben erwähnt, die Möglichkeit nicht auszuschließen, daß die Meßergebnisse durch eine störende Nebenreaktion verfälscht wurden. Das folgende Schema (9) bietet eine mögliche Erklärung der kinetischen Ergebnisse:



(9)

Die Bildung der Zwischenstufe IX ist vermutlich säurekatalysiert und reversibel, während die Oxaziridin-Bildung aus IX das freie Elektronenpaar am Anilin-Stickstoff benötigt und - analog zur Oxydation des Anilins mit Peressigsäure (20) - durch Protonierung desselben unterbunden wird. Die Anwendung des Bodenstein-Theorems auf die Konzentration von IX führt auf Gleichung 10:

$$\frac{-dB}{dt} = \frac{k_1 k_2 S}{(k_{-1} S + k_2)(1 + KS)} AB \qquad (10)$$

A,B,S = Konzentrationen von Azomethin, Persäure, Chloressigsäure.
Bedeutung der Konstanten wie im Reaktionsschema (Gl. 9).

Gleichung 10 stellt nur eine grobe Näherung dar, die u.a. den von der Chloressigsäure-Konzentration unabhängigen Reaktionsweg vernachlässigt; sie ermöglicht eine qualitative Interpretation der experimentellen Ergebnisse. Bei niedriger Säurekonzentration vereinfacht sich Gleichung 10:

$$(k_{-1} S + k_2) \approx k_2; \quad (1 + KS) \approx 1,$$

$$\frac{-dB}{dt} = k_1 SAB \qquad (11)$$

Es resultiert also säurekatalysierte Addition der Persäure als geschwindigkeitsbestimmender Reaktionsschritt.

Bei hoher Säurekonzentration geht Gl. 10 in einen anderen Grenzfall über:

$$(k_{-1}S + k_2) \approx k_{-1}S; \qquad (1 + KS) \approx KS,$$

$$\frac{-dB}{dt} = \frac{k_1 k_2 AB}{k_{-1}KS} \tag{12}$$

Das Gleichgewicht zwischen Azomethin, Persäure und IX stellt sich voll ein; der Zerfall von IX in Oxaziridin und Benzoesäure bestimmt die Reaktionsgeschwindigkeit. Da die Konzentration von IX der Säurekonzentration umgekehrt proportional ist, sinkt nun k_2 (brutto) mit steigender Säurekonzentration.

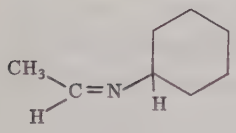
e) Fehlen eines nucleophilen Additionswegs

Dasjenige Azomethin in der Reihe der N-Phenyl-azomethine, das besonders leicht im unprotonierten Zustand Additionsreaktionen eingehen sollte, ist das Mesoxalsäurediäthylester-anil (VIII i). Dieses Anil wurde daher, wie für das Benzyliden-tert.-butylamin beschrieben, mit Perbenzoat-Ionen behandelt. Der Fortschritt der Reaktion sollte anhand der Abnahme der UV-Bande bei 360 mμ verfolgt werden. Diese Bande verschwindet z.B. bei der Addition von Wasser, ist also für die CN-Doppelbindung in diesem System charakteristisch. Im Verlauf von 24 Stdn. war in Gegenwart von Perbenzoat-Ionen in Äther/tert.-Butanol (1 : 1, v/v) keine meßbare Abnahme der Extinktion eingetreten. Auch die Form des gesamten Spektrums hatte sich in diesem Zeitraum nicht geändert. Selbst bei diesem besonders elektronenarmen Azomethin ist also eine Addition an die unprotonierte Spezies nicht nachzuweisen. Auch die an sich mögliche Addition von tert.-Butanol scheint unter den Reaktionsbedingungen nicht stattzufinden.

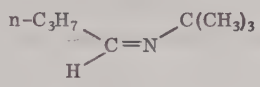
Versuche, am Beispiel des Mesoxalsäurediäthylester-anils das in Gl. 9 postulierte Addukt IX zu isolieren, waren erfolglos. In verdünnter Lösung trat keine Reaktion ein, während beim Arbeiten ohne Lösungsmittel nur dunkelbraune Teere entstanden. Dasselbe negative Resultat hatten Versuche, die Reaktion in verdünnter Lösung mit Chloressigsäure oder stärkeren Säuren zu katalysieren.

4. Aliphatische Azomethine

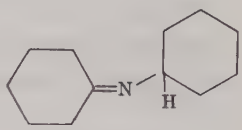
Äthyliden-cyclohexylamin (Xa), Butyliden-tert.-butylamin (XI) und Cyclohexyliden-cyclohexylamin (XII) reagierten mit Persäure zu rasch für eine direkte Messung. Sie liefern jedoch stabile und jodometrisch gut bestimmbare Oxaziridine. Hier erschien die Ermittlung von Konkurrenzkonstanten aussichtsreich.



(X)



(XI)



(XII)

Man bestimmte zunächst mit Hilfe der Standardmethode die Reaktionsgeschwindigkeit von Dibenzylsulfid, das mit Perbenzoesäure zum gegen Jodid stabilen Sulfoxid reagiert, und fand

$$k_2 = 8.4 \text{ l/Mol} \cdot \text{sec} \quad (\text{Äther}, 0^0)$$

Man ließ definierte Mischungen von Dibenzylsulfid mit den Azomethinen um einen Unterschuß an Persäure konkurrieren (Tab. 17). Das Produktverhältnis wurde ermittelt, indem man das entstandene Oxaziridin jodometrisch titrierte. Die Differenz zwischen gebildetem Oxaziridin und eingesetzter Persäure entspricht der Menge des entstandenen Dibenzylsulfoxids.

Tabelle 17 Relative Reaktionsgeschwindigkeiten von Dibenzylsulfid und einigen Azomethinen mit Perbenzoesäure in Äther bei 0^0

Azomethin	Azomethin mMol/l	Thioäther mMol/l	Persäure mMol/l	Oxaziridin mMol/l	$k_{rel.}$
Cyclohexyliden-cyclohexylamin	10.3	103	1.01	0.94-0.98	100-300
Äthyliden-cyclohexylamin	10.3	103	1.01	0.91-0.93	90-120
Butyliden-t-butylamin	10.3	103	1.01	0.94-0.98	100-300

Trotz 10fachen Überschusses an Thioäther wurde also fast alle Persäure in Oxaziridin umgewandelt. Eine annähernde Bestimmung der Konkurrenzkonstanten war damit nicht möglich. Man kann nur feststellen, daß alle untersuchten Azomethine wenigstens 100mal schneller mit Perbenzoesäure reagieren als Dibenzylsulfid. Ihre RG-Konstanten sind also größer als 800 l/Mol · sec. Ein Zusatz von 0.1 Mol/l Chloressigsäure zur Reaktionslösung änderte das Konkurrenzverhältnis zwischen Cyclohexyliden-cyclohexylamin und Dibenzylsulfid nicht meßbar.

Aussagen über den Mechanismus der Reaktion rein aliphatischer Azomethine mit Perbenzoesäure lassen sich aufgrund dieser Daten nicht machen.

IV. Diskussion des Reaktionsmechanismus

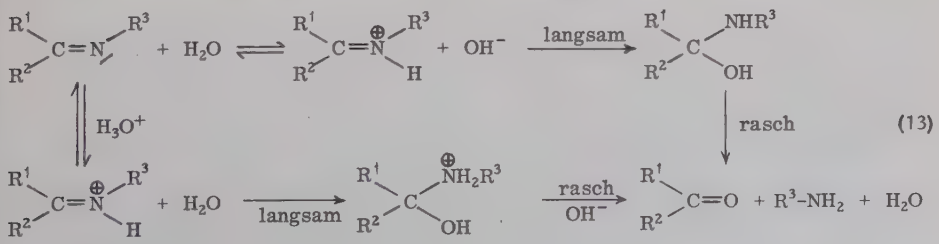
Vergleicht man die kinetischen Resultate mit den in der Einleitung entwickelten Vorstellungen, so ergibt sich kein einheitliches Bild. Zwar bedeutet die Existenz der Säurekatalyse eine gewisse Vorentscheidung zugunsten des mehrstufigen Mechanismus, jedoch passen die gefundenen Substituenteneffekte teilweise besser zu der Vorstellung von einem Mehrzentrenprozeß. Man gelangt zu einer Lösung dieses scheinbaren Widerspruchs, wenn man die Reaktion der substituierten Benzyliden-tert.-butylamine mit Perbenzoesäure mit der kürzlich von CORDES und JENCKS (21) untersuchten Hydrolyse derselben Azomethine vergleicht.

1. Mechanismus der Hydrolyse der Aryliden-tert.-butylamine

CORDES und JENCKS untersuchten sowohl die Substituenten- als auch die pH-Abhängigkeit der Hydrolysenkinetik von Aryliden-tert.-butylaminen.

Bei pH > 7 ist die Geschwindigkeitskonstante unabhängig vom pH-Wert. Der Substituenteneffekt ist gering; mit den σ^+-Werten nach BROWN (18b) errechnet sich $\rho^+ = -0.27$. In stärker saurer Lösung steigt die Hydrolysekonstante zunächst an, bis bei pH-Werten zwischen 4 und 5 ein vom Substituenten im Benzyliden-Rest abhängiger Bereich konstanter Geschwindigkeit durchlaufen wird. In diesem Bereich beträgt $\rho^+ = +1.7$. Mit weiter fallendem pH fällt die Hydrolysegeschwindigkeit steil ab.

Wie CORDES und JENCKS im einzelnen begründen und mit zusätzlichen Vergleichsdaten aus der Kinetik der Azomethin-Bildung belegen (Bildung und Hydrolyse sind reversible Reaktionen, die aufgrund des Prinzips der mikroskopischen Reversibilität gleichem Mechanismus gehorchen müssen), lassen sich die obigen Beobachtungen am besten mit folgendem Mechanismus (Gl. 13) erklären:

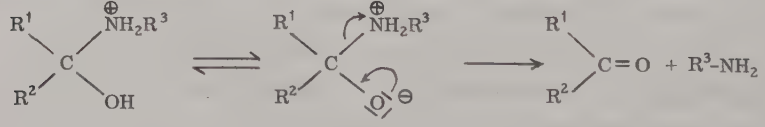


(13)

Die pH-unabhängige Reaktion im neutralen und alkalischen Milieu enthält als geschwindigkeitsbestimmenden Schritt den Angriff des Hydroxyl-Ions auf protoniertes Azomethin. Dem kinetisch äquivalenten Angriff von Wasser auf die freie Schiffsche Base widerspricht der gefundene polare Substituenteneffekt. Die säurekatalysierte Teilreaktion, die wieder pH-unabhängig wird, wenn im Säure-Basen-Gleichgewicht praktisch alles Azomethin protoniert vorliegt, zeigt $\rho^+ = +1.7$ für einen geschwindigkeitsbestimmenden Angriff von Wasser auf protoniertes Azomethin. Für den Angriff von Wasser auf das freie Azomethin sollte man einen Substituenteneinfluß von gleicher Größenordnung erwarten.

Für einen Angriff von Hydroxyl-Ionen auf protoniertes Azomethin läßt sich der geringe Substituenteneinfluß ($\rho^+ = 0.27$) dadurch begründen, daß sich zwei entgegengerichtete Einflüsse weitgehend kompensieren. Die pK_S-Werte der substituierten Benzyliden-tert.-butylamine folgen einer σ^+-Beziehung mit $\rho^+ = +1.6$; für pK_B gilt daher ein negativer Wert gleicher Größe. Jeder Substituent, der die Addition des Nucleophils am Kohlenstoff erleichtert, verschiebt die Lage des Säure-Basen-Gleichgewichts ungünstig, so daß sich die Substituenteneinflüsse aufheben. Der Substituenteneinfluß auf die säurekatalysierte Teilreaktion wurde bei einem pH verfolgt, bei dem alle untersuchten Azomethine unabhängig von ihrer Basizität praktisch vollständig protoniert waren, so daß der Substituenteneffekt auf den pK-Wert eliminiert war.

Bei pH ≤ 4 tritt ein Wechsel im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt auf. Das Addukt XIII kann nur zerfallen, wenn die OH-Gruppe deprotoniert wird:

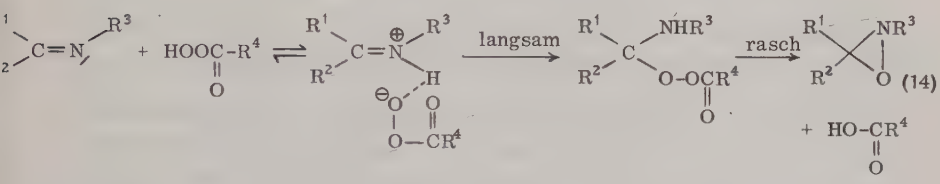


XIII XIV

Die im Gleichgewicht vorhandene Konzentration der Spezies XIV ist der in der Lösung vorhandenen Hydroxyl-Ionen-Konzentration direkt und damit dem pH-Wert umgekehrt proportional, so daß nun die Geschwindigkeit mit steigender Acidität abnimmt.

2. Die unkatalysierte Reaktion von Azomethinen mit Persäure

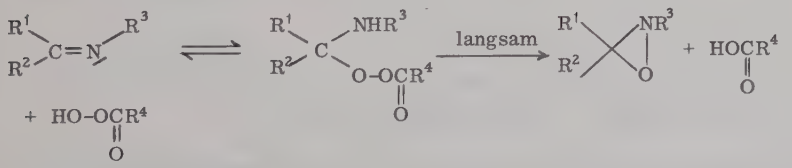
Ein Vergleich der kinetischen Daten dieser Reaktion mit den obigen Ergebnissen von CORDES und JENCKS zeigt weitgehende Übereinstimmung. Man kann daher für die betrachtete Reaktion im Einklang mit den kinetischen Ergebnissen einen analogen Mechanismus diskutieren (Gl. 14):



(14)

Der als Lösungsmittel verwendete Äther ist nicht polar genug, um analog zur Hydrolyse die Bildung freier Ionen zuzulassen. Darauf wird bei der Diskussion der Säurekatalyse noch näher eingegangen.

Ein bei den Hydrolyseversuchen von CORDES und JENCKS aufgrund des Prinzips der mikroskopischen Reversibilität auszuschließender alternativer Reaktionsweg muß hier zusätzlich in Betracht gezogen werden. Mit den kinetischen Daten wäre zunächst auch die Annahme vereinbar, daß sich eine geringe Menge des Primäraddukts mit den Ausgangsverbindungen im mobilen Gleichgewicht befindet und der Ringschluß zum Oxaziridin der langsame Schritt ist (Gl. 15):



(15)

Die Kompensation der Substituenteneffekte wäre auch mit diesem Reaktionsschema zu deuten, da alle elektronenanziehenden Gruppen zwar die Lage des Additionsgleichgewichts positiv beeinflussen, dafür aber durch Verringerung der Basizität des Stickstoffs den Ringschluß behindern, so daß insgesamt wieder ein geringer Substituenten-

effekt resultieren könnte. Hinweis darauf, daß dieser Reaktionsweg nicht beschritten wird, liefert der Vergleich der Geschwindigkeitskonstanten von Aldehyd- und Keton-Derivaten, der allerdings nur in zwei sehr speziellen Fällen durchgeführt werden konnte (S. 15, IVc und d, sowie S. 31, VIIIe und f). In beiden Fällen sind die RG-Konstanten für Aldehyd- und Ketonderivat von gleicher Größenordnung. Bei allen Reaktionen, bei denen Aldehyde und Ketone über ein vorgelagertes Gleichgewicht umgesetzt werden, reagieren Ketone wegen der geringeren Additionsneigung um 3 bis 4 Zehnerpotenzen langsamer (22). Direktes Vergleichsmaterial über die relative Additionsgeschwindigkeit von Aldehyd- und Ketonderivaten existiert allerdings nicht.

Für den in Gl. 14 widergegebenen Reaktionsweg spricht auch der geringe Einfluß, den eine Variation des N-Alkylsubstituenten auf die Geschwindigkeit der nicht-katalysierten Persäure-Reaktion hat. Für einen geschwindigkeitsbestimmenden Ringschluß (Gl. 15) wäre der Azomethin-Stickstoff Reaktionszentrum und man sollte eine beträchtliche sterische Behinderung mit wachsendem Raumanspruch des N-Alkyls erwarten. Mit einem geschwindigkeitsbestimmenden Additionsschritt (Gl. 14) steht der geringe N-Substituenteneffekt im Einklang, da die N-Protonierung sterisch wenig beeinflußbar ist. Auch der Lösungsmitteleinfluß (Abb. 6) kann mit einem Mechanismus nach Gl. 14 am besten erklärt werden.

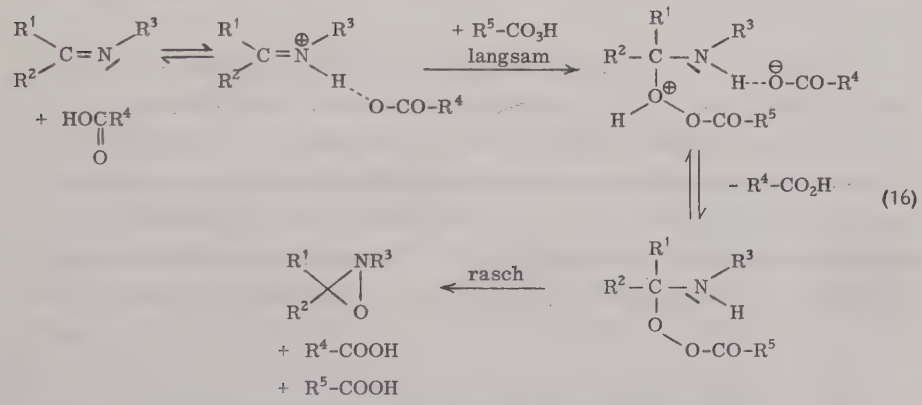
Auch die übrigen Substituenteneffekte lassen sich mit dem der Azomethin-Hydrolyse analogen Mechanismus (Gl. 14) verstehen. Betrachtet man z.B. die Reihe der von aliphatischen Ketonen abgeleiteten Azomethine (Tab. 14), so findet man, daß die Geschwindigkeitskonstante mit wachsender Raumerfüllung der Substituenten abnimmt, wie man es für eine nucleophile Addition an den Azomethinium-Kohlenstoff erwartet. Ebenso setzen in der Reihe der N-Phenyl-azomethine elektronenanziehende Reste am Azomethin-Kohlenstoff den k-Wert herab, indem sie die der Addition der Persäure vorausgehende Protonierung des Azomethin-Stickstoffs erschweren, obwohl die nucleophile Addition des Perbenzoat-Anions beschleunigt wird.

In diesem Zusammenhang sei erwähnt, daß nach einer von russischen Autoren (23) durchgeführten Röntgenstrukturanalyse das N-Phenyl im Benzyliden-anilin mit dem freien Elektronenpaar am Stickstoff in einer Ebene liegt, während das C-Phenyl mit der CN-Doppelbindung konjugiert ist. Im Benzyliden-anilin sind also - im Gegensatz zum trans-Stilben - die beiden Phenylkerne nicht konjugiert. Man wird dieselbe

Struktur allgemein für N-Aryl-azomethine annehmen dürfen. Damit wird verständlich, daß sich der polare Effekt von Kernsubstituenten bei Cyclohexyliden-arylaminen auf die Beeinflussung der Basizität des Azomethin-Stickstoffs zurückführen läßt, ohne daß sich eine Kompensation durch die entgegengesetzte Einwirkung auf den Additionsschritt bemerkbar macht ($\rho = -2.4$).

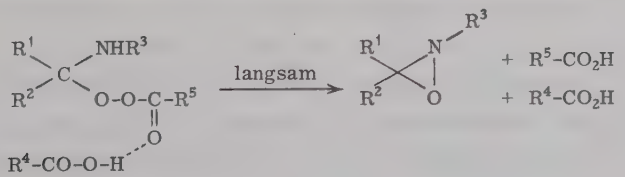
3. Mechanismus der säurekatalysierten Teilreaktion

Die wahrscheinlichste Erklärung für die Säurekatalyse der Oxaziridin-Bildung ist die, daß die Carbonsäure in einem vorgelagerten Gleichgewicht ein Proton auf das Azomethin überträgt:



(16)

Eine - allerdings weniger einleuchtende - Alternative ist die Annahme eines säurekatalysierten Zerfalls des reversibel gebildeten Additionsprodukts aus Benzyliden-tert.-butylamin und Perbenzoesäure, etwa nach folgendem Schema:



(17)

Hier würde die Katalyse in einer Protonierung des Perester-Sauerstoffs bestehen, die den nucleophilen Ersatz des Benzoat-Ions durch die Stickstoff-Funktion erleichtern könnte.

Zur Prüfung, an welchem Zentrum, Stickstoff oder Sauerstoff, die katalysierende Säure angreift, untersuchte ich die Säurekatalyse an zwei Azomethinen mit verschieden stark basischem Stickstoff. Steigende Basizität sollte sich im ersten Fall in zunehmendem katalytischen Effekt äußern; im zweiten Falle war, wenn überhaupt, ein geringer Einfluß in umgekehrter Richtung zu erwarten; je geringer nucleophil die N-Funktion ist, umso bedeutsamer sollte die Hilfestellung durch O-Protonierung im Perester-Anteil sein. Das Experiment (Tab. 8, Abb. 6) ergab eine höhere katalytische Wirksamkeit von Essigsäure bei der Perbenzoesäure-Oxydation von Benzyliden-tert.-butylamin als bei der des Benzyliden-anilins. Dies bestätigt erneut den ersten Reaktionsweg (Gl. 16), der auch die Substituenteneffekte der unkatalysierten Reaktion besser erklärt.

Der von der rechnerischen Behandlung (S. 80) dieses Reaktionsmechanismus geforderte "Sättigungseffekt", der auf eine annähernd vollständige Protonierung des Azomethins bei hoher Säurekonzentration zurückgeht, wurde beobachtet. Der Peroxid-Sauerstoff dürfte in seiner Basizität mit dem Lösungsmittel Äther vergleichbar sein. Beim zweiten Reaktionsweg (Gl. 17), sollte dieser Effekt daher nicht auftreten. Säurekatalyse und Substituenteneffekte sprechen also dafür, daß der erste Teilschritt, die Addition der Persäure an das Azomethin, die Geschwindigkeit der Gesamtreaktion bestimmt.

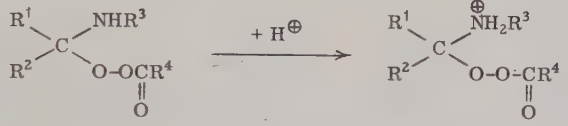
4. Säure-Katalyse und -Hemmung bei Cyclohexyliden-anilin

Auf dieser Basis würde man für die säurekatalysierte Teilreaktion des Cyclohexyliden-anilins ein Verhalten erwarten, das zwischen dem für Benzyliden-tert.-butylamin und dem für Benzyliden-anilin gefundenen liegt. Für geringe Säurekonzentrationen trifft das zu. Aber schon mit Essigsäure-Konzentrationen, bei denen mit Benzyliden-tert.-butylamin noch keine "Sättigung" auftritt, löst man bei Cyclohexyliden-anilin eine Verringerung der katalytischen Wirksamkeit der Essigsäure aus. Bei Verwendung von Chloressigsäure beobachtet man gar ein Umschlagen der katalytischen in eine hemmende Wirkung bei höheren Säurekonzentrationen.

Die folgende Erklärung des Phänomens bedarf des Vorbehalts. Die Chloressigsäure wurde bis zum 20fachen der Azomethin-Konzentration verwendet. Es würde noch des Nachweises der ungestörten Oxaziridin-Bildung bedürfen.

Wir können nicht ausschließen, daß Nebenreaktionen bei hohen Säurekonzentrationen an Boden gewinnen. Allerdings beobachtete man keine Änderung der Reaktionsordnung im Persäure-Verbrauch.

Wie die näherungsweise Bodenstein-Behandlung (Gl. 9, S. 36) zeigt, kann die Beziehung der Geschwindigkeitskonstanten der Persäure-Oxydation des Cyclohexylidenanilins zur Chloressigsäure-Konzentration erklärt werden, wenn man annimmt, daß der Ringschluß zum Oxaziridin durch Protonierung der Zwischenstufe IX verhindert wird.



IX

Nicht vereinbar ist das Auftreten eines Maximums in obiger Beziehung mit der Annahme, daß die durch Säuren ebenfalls gehemmte unkatalysierte Teilreaktion bei höheren Säurekonzentrationen der infolge "Sättigung" an Bedeutung verlierenden katalysierten Teilreaktion den Rang abläuft. Diese Sättigung bedeutet ja gerade, daß praktisch kein unprotoniertes Azomethin mehr vorliegt. Also kann die unkatalysierte Teilreaktion auch keine Rolle mehr spielen. Außerdem wies JENCKS (22) darauf hin, daß bisher kein Fall gefunden wurde, bei dem ein und derselbe Reaktionsschritt erst von Säure beschleunigt und dann verzögert wird. Die richtige Erklärung für diese Erscheinung dürfte im Wechsel des geschwindigkeitsbestimmenden Teilschritts einer Reaktionsfolge liegen.

Als Hinweis darauf, daß dieser Wechsel im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt beim Übergang von N-Alkyl- zu N-Aryl-azomethinen möglich ist, sei eine Vergleichsreaktion angeführt. Als intermolekulares Analogon zur Ringschlußreaktion kann man die Reaktion der in den untersuchten Azomethinen enthaltenen Aminkomponenten mit Perbenzoesäure verwenden, die unter anderen Bedingungen von EDWARDS (20) eingehend untersucht worden ist. Die Geschwindigkeitskonstanten - unter denselben Reaktionsbedingungen wie bei der Oxydation der Azomethine ermittelt - sind in Tab. 18 zusammengestellt. Anilin reagiert 66mal langsamer als tert.-Butylamin. Um einen ähnlichen Faktor langsamer sollte also auch der Oxaziridin-Ringschluß beim Cyclohexylidenanilin verglichen mit Benzyliden-tert.-butylamin sein. Die k_2-Werte der Tab. 18 für die drei primären Arylamine erfüllen eine HAMMETT-Beziehung mit $\rho = -1.8$.

Tabelle 19 Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion einiger Amine mit Perbenzoesäure in Äther bei 0^0; Standardmethode.

Amin	Amin mMol/l	Persäure mMol/l	$10^4\ k_{1\psi}$ sec^{-1}	k_2 l/Mol · sec
Anilin	103	1.0	10.7	0.0104
m-Chlor-anilin	103	1.0	2.65	0.00258
p-Anisidin	20.6	0.5	8.89	0.0431
tert.-Butylamin	1.03	0.34	- [1]	0.69
Cyclohexylamin	0.945	0.34	- [1]	1.69
Triäthylamin	0.16	0.155	- [1]	586

[1] direkt nach 2. Ordnung ausgewertet.

Nun stellt sich die Frage, warum diese Hemmung durch Chloressigsäure gerade beim schwach basischen Cyclohexyliden-anilin beobachtet wird, nicht aber beim leichter protonierbaren Benzyliden-tert.-butylamin. Eine nähere Betrachtung führt zu einem bisher nicht genügend diskutierten, weiteren Gesichtspunkt.

5. Stabilität und Lebensdauer des Primäraddukts

Bisher wurde vorausgesetzt, daß der Ringschluß zum Oxaziridin der primären Addition rasch folgt. Kein Hinweis darauf, daß dies zutrifft, ist die Nichtisolierbarkeit des Primäraddukts IX. Bei der ebenfalls in ätherischer Lösung erfolgenden, von HÖFT und RIECHE (12) gefundenen Addition von Wasserstoffperoxid an einige aliphatische Azomethine läßt sich zwar das Primäraddukt isolieren und bei höherer Temperatur in Benzol in das Oxaziridin überführen. Wie die Autoren bemerkten, ist diese Addition reversibel; die Addukte verdanken ihre Isolierbarkeit ihrer Schwerlöslichkeit in Äther. Sollten also die Addukte von Perbenzoesäure an die untersuchten Azomethine gut in Äther löslich sein, so könnten sie sich unbemerkt in der Reaktionslösung anreichern.

Man muß unterstellen, daß auch die primäre Anlagerung der Persäure an Azomethine reversibel erfolgt. Dann verhält sich das Addukt analytisch wie "Persäure". Mit dem analytischen Persäure-Verbrauch würde der Abschluß der zweiten Reaktionsstufe, der Bildung des Oxaziridins, erfaßt. Anreicherung des Primäraddukts wäre dann

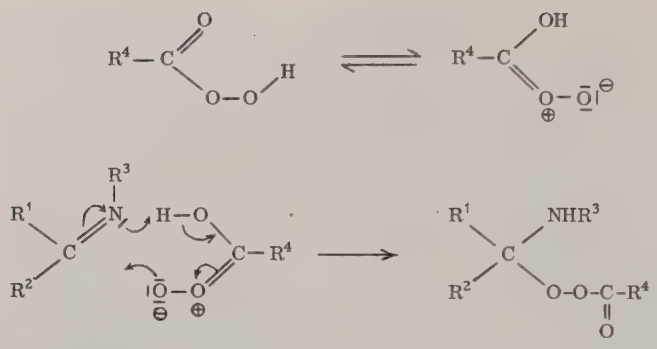
gleichbedeutend mit Oxaziridin-Ringschluß als geschwindigkeitsbestimmendem Reaktionsschritt. Diese Möglichkeit läßt sich ausschließen: 1. Unter allen Bedingungen wurde die zweite Reaktionsordnung, auch bei hohem Azomethin-Überschuß, nachgewiesen; 2. Bei größenordnungsmäßig vergleichbarer Geschwindigkeit der beiden Stufen sollte die Oxaziridin-Bildung eine Induktionsperiode aufweisen.

Wenn Azomethin und Persäure-Addukt basisch sind, kann ein Überschuß Chloressigsäure durchaus die Gleichgewichtslage zwischen beiden beeinflussen. Es unterliegt keinem Zweifel, daß die Persäure-Addukte hinter den Aminen in der Basizität zurückstehen. Ähnlich wie man das auf der Seite des Hexamethylentetramins liegende Gleichgewicht mit wäßriger Säure auf die Seite der Komponenten verschieben kann, sollte die Bindung des Azomethins durch Säure die Konzentration an Persäure-Addukt drastisch vermindern. Möglicherweise liegt hier die Ursache für das Umschlagen von Förderung in Hemmung bei steigender Chloressigsäure-Konzentration. Schon eine mittlere Säurekonzentration reicht für die Einstellung des Additions-Gleichgewichts aus; weitere Steigerung der Säurekonzentration fängt das Azomethin aus diesem Gleichgewicht heraus. Allerdings bleibt unklar, warum das Phänomen gerade bei Cyclohexyliden-anilin auftritt. Ein breiteres Versuchsmaterial wäre wünschenswert.

6. Zur Auffassung der Oxaziridin-Bildung als Cycloaddition

Aus den vorstehenden Ausführungen folgt, daß für eine solche Auffassung wenig Argumente übrigbleiben. Zwar wurde auch für die Reaktion der Alkene mit Perbenzoesäure schon eine Säurekatalyse beschrieben (27), die auf eine Protonierung der Persäure zurückgeführt wurde. Mit starken Säuren erzielte man relativ geringe Beschleunigungen. Bei der Oxaziridin-Bildung beruht die Katalyse sehr wahrscheinlich auf einer Protonierung des Azomethins. Dies ist mit einem Mehrzentrenprozeß nicht zu vereinbaren.

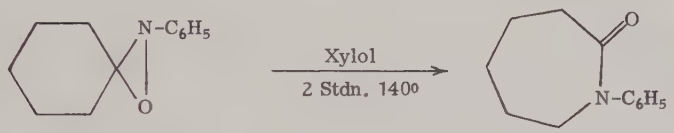
Dies gilt erst recht für die Auffassung der Epoxydation als 1.3-dipolare Cycloaddition (25), die H. KWART kürzlich vorschlug. Das hierbei postulierte Carbonyloxid-Tautomere der Perbenzoesäure könnte allenfalls das angreifende Agens in der unkatalysierten Teilreaktion der Addition der Persäure an das Azomethin nach Gl. 14 sein. Protonierung und Addition würden damit in einem Schritt zusammengefaßt.



Eine Notwendigkeit für eine solche Annahme läßt sich jedoch dem vorliegenden experimentellen Material nicht entnehmen. Vielmehr sei darauf hingewiesen, daß man sich auch bei der Olefin-Oxydation mit diesem Mechanismus in unlösbare Widersprüche verstrickt.

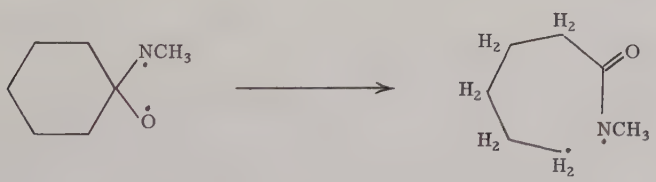
V. Umsetzungen einiger Oxaziridine mit Acetylendicarbonsäure-dimethylester (XV)

Die bisherigen Bearbeiter der Chemie der Oxaziridine, H. KRIMM (14), L. HORNER (15), W.D. EMMONS (32) und E. SCHMITZ (4) fanden übereinstimmend, daß sich Oxaziridine, die sich von aliphatischen Carbonylverbindungen ableiten, thermisch zu Säureamiden, z.B. XVI zu XVII (14) umlagern.



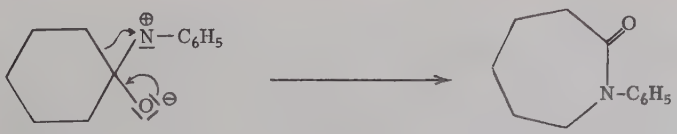
XVI XVII

Nachdem die kinetischen Versuche Einblick in den Mechanismus der Bildung der Oxaziridine gewährt hatten, interessierte der Reaktionsweg dieser Umlagerung. In Gegenwart von Eisen(III)-chlorid reagieren Oxaziridine radikalisch unter Homolyse der NO-Bindung (32, 52). Ein so gebildetes Diradikal (XVIII) ist eine mögliche Zwischenstufe.



XVIII

Andererseits besteht die Möglichkeit, daß sich durch Heterolyse der NO-Bindung eine dipolare Zwischenstufe (XIX) bildet, die sich durch eine Sextett-Umlagerung analog zur BAEYER-VILLIGER-Reaktion stabilisiert.



XIX XVII

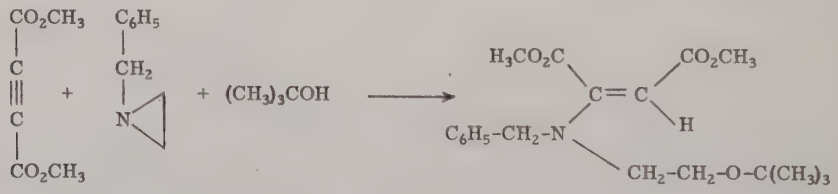
Beide Reaktionen verschmelzen zu einem einzigen Mehrzentrenprozeß, wenn die Lösung der NO-Bindung und die Wanderung des Restes R gleichzeitig erfolgen.

Der Acetylendicarbonsäure-dimethylester (XV) ist zum Abfangen von 1.3-Dipolen - XIX gehört zu den nicht oktett-stabilisierten Typen - geeignet. Das Oxaziridin XVI isomerisiert von allen bisher untersuchten Oxaziridinen bei der niedrigsten Temperatur. Auch sollte der N-Phenylrest auf eine Zwischenstufe stabilisierend wirken.

Man erhitzte also XVI in XV als Lösungsmittel unter Stickstoff auf 80-100°. Nach 6 Stdn. war jodometrisch kein Oxaziridin mehr nachzuweisen; zu 90 % isolierte man das Lactam XVII (14). Nach 20stündigem Erhitzen von XVI in XV war auch das Lactam XVII nicht mehr nachweisbar.

Es ist also nicht sicher, ob bei der Isomerisierung der Oxaziridine zum Carbonamid überhaupt eine Zwischenstufe auftritt; im Falle XVI → XVII ist sie jedenfalls zu kurzlebig, um mit XV abgefangen zu werden.

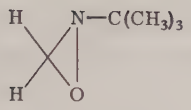
Acetylendicarbonester (XV) setzt sich als starkes Elektrophil mit N-Benzylaziridin (XX) und tert.-Butanol zu XXI um (54):



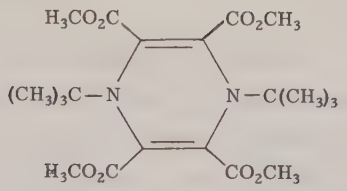
XX XXI

Oxaziridine sind formale Analoga zu XX und könnten daher mit XV ähnlich reagieren. XVI gehört zu den schwach basischen und zeigt aus diesem Grunde keine entsprechende Reaktion. Ich prüfte daher das 2-tert.-Butyl-oxaziridin (XXII) (32).

Erwärmte man XXII mit dem 10fachen Gewicht XV eine Woche auf 30-35°, so war alles Oxaziridin verbraucht. Nach Chromatographie an Aluminiumoxid isolierte man 17 % an tiefgelben Prismen. Analyse, Molgewicht und Kernresonanzspektrum ließen keine andere Wahl als XXIII. Das NMR-Spektrum zeigte nämlich nur 2 Singuletts bei 8.63 τ (tert.-Butylgruppen) und 6.22 τ (Methoxygruppen) im 3 : 2-Verhältnis.



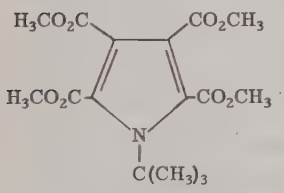
XXII



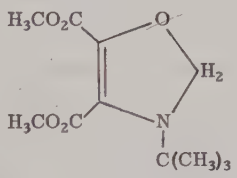
XXIII

Auch das Infrarotspektrum mit Esterbande bei 1750/cm, Frequenzen der CC-Doppelbindung bei 1635 und 1590/cm läßt sich mit dieser Struktur vereinbaren.

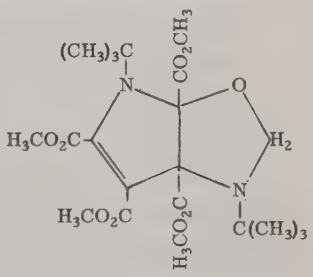
Aus der Mutterlauge von XXIII kristallisierte eine weitere, nicht ganz reine Substanz, deren NMR-Spektrum für XXIV spricht; das Singulett der tert.-Butylgruppe bei 8.29 τ ist deutlich nach tieferem Feld verschoben, 2 Methoxygruppen treten bei 6.12 τ und 6.17 τ auf (Intensitätsverhältnis 3 : 2 : 2).



XXIV



XXV



XXVI

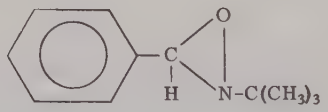
Die präparative Dünnschichtchromatographie des Rohprodukts eines weiteren Versuchs ergab zusätzlich wenig gelbes Öl. Im NMR-Spektrum erscheint die tert.-Butylgruppe bei 8.59 τ, während im Bereich des Estermethyls zwischen 6.1 und 6.3 τ insgesamt 8 Banden auftreten, von denen sicher einige auf Verunreinigungen zurückzuführen sind; sowohl Acetylendicarbonester- als auch Formaldehyd-Oligomere absorbieren in diesem Bereich. Das Intensitätsverhältnis der Bereiche beträgt 4 : 5, während für eine mögliche Struktur der Hauptkomponente XXV, ein Verhältnis von 9 : 8 zu erwarten wäre.

Aus dem Rückstand der Säulenchromatographie, die zu XXIII geführt hatte, isolierte man 21 % eines kristallinen Produkts. Analyse und Molgewicht sprachen für $C_{21}H_{32}N_2O_9$. Das NMR-Spektrum weist 2 tert.-Butylgruppen bei 8.71 und 8.59 τ, 4 Methoxygruppen bei 6.41, 6.31, 6.23 und 6.16 τ sowie ein AB-System zweier Protonen bei 5.94 und 5.60 τ mit J = 11 Hz auf. Dies kann mit der Strukturformel XXVI erklärt werden, der auch das IR-Spektrum mit Esterbande bei 1755/cm (Schultern bei

1740 und 1730/cm) und CC-Doppelbindung bei 1540/cm nicht entgegensteht. Aus der Verbindung der vermuteten Formel XXVI entstand mit schwefelsaurem 2.4-Dinitrophenylhydrazin ein Substanzgemisch, in dem dünnschichtchromatographisch Formaldehyd- 2.4-dinitro-phenylhydrazon wahrscheinlich gemacht wurde.

Im Zuge der Reaktion von XXII mit XV zu den durch Analyse charakterisierten Substanzen XXIII und XXVI wird Formaldehyd abgespalten. Dieser entweicht zumindest teilweise aus dem Reaktionsmedium und schlägt sich an kalten Stellen des Reaktionsgefäßes als Paraformaldehyd nieder (2.4-Dinitro-phenylhydrazon).

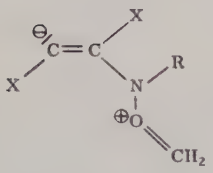
Obwohl von den Produkten außer Formaldehyd nur XXIII als strukturell sicher angesehen werden kann, sei eine Hypothese über den Reaktionsverlauf gewagt. Die Bildung von XXIII ist recht merkwürdig. Es muß eine Zwischenstufe auftreten, die sich vom 1 : 1-Addukt der Komponenten durch Verlust von einem Mol Formaldehyd unterscheidet und die in Gegenwart von überschüssigem XV stabil genug ist, um entweder mit sich selbst oder etwa mit XXV weiterzureagieren. Acceptiert man XXV als Primärprodukt - das offenkettige Zwitter-Ion XXVII ist weniger attraktiv, XXVIII sollte nicht Formaldehyd abspalten -, so könnte das aus der Formaldehyd-Abspaltung resultierende Bruchstück XXIX unter Ringschluß in das Δ^2-Azirin XXX übergehen. Δ^2-Azirine sind unbekannt; die im Schema formulierten Folgereaktionen sind daher spekulativ. Nach den ermittelten Ausbeuten würden sich 65 % des eingesetzten Oxaziridin-Stickstoffs in den isolierten Produkten finden.



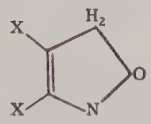
XXXII

Bei der Umsetzung von XXXII mit XV ist nach 4 Wochen bei 30–40^0 erst etwa die Hälfte des Oxaziridins verbraucht. Dünnschichtchromatographisch identifizierte man Benzaldehyd und XXIII neben Ausgangsmaterial. Die Reaktion scheint also analog der des Oxaziridins XXII zu verlaufen, nur infolge der durch den Phenylrest herabgesetzten Basizität wesentlich langsamer.

R = $-C(CH_3)_3$; X = $-CO_2CH_3$

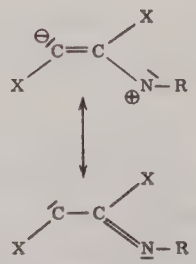


XXVII

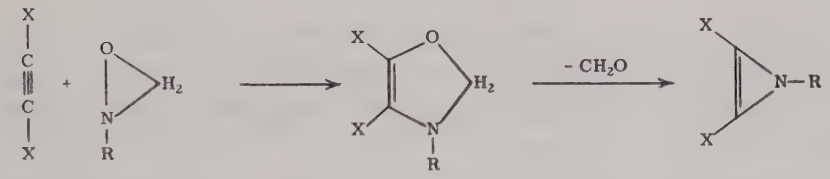


R

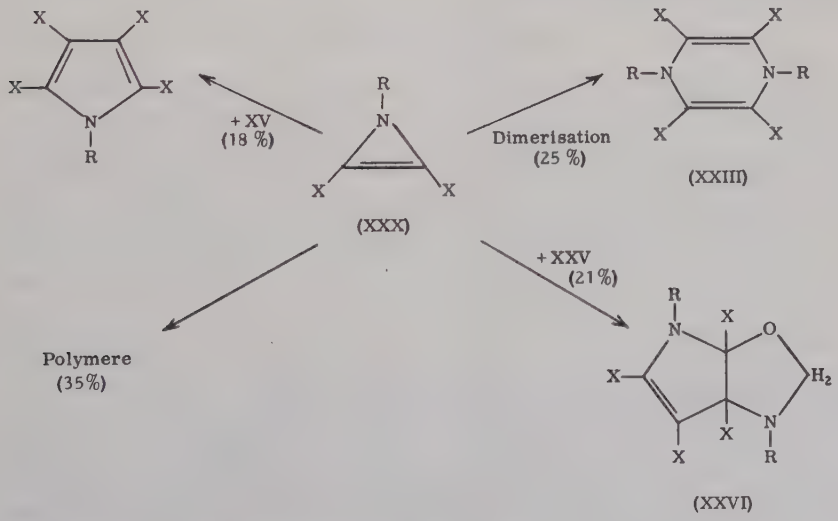
XXVIII



XXIX



(XV) (XXII) (XXV) (XXX)



(XXX)

+ XV (18 %)

Dimerisation (25 %)

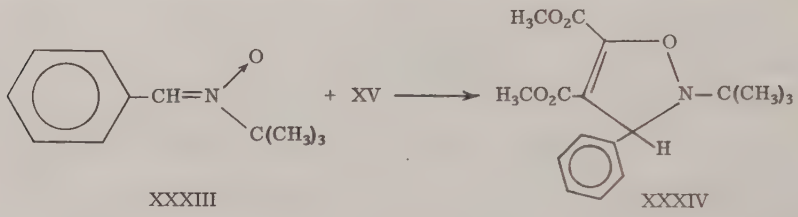
(XXIII)

+ XXV (21 %)

Polymere (35 %)

(XXVI)

Bei 80° nahm die Reaktion einen anderen Verlauf. HAWTHORNE und STRAHM (10) zeigten, daß sich XXXII bei dieser Temperatur in das Nitron XXXIII umlagert. Dieses Nitron reagiert dann in bekannter Weise (53) mit XV. Man isolierte durch Säulenchromatographie an neutralem Aluminiumoxid mit Petroläther 61 % des Δ^4-Isoxazolins XXXIV.



XXXIII XXXIV

Die zuletzt beschriebene Reaktion ist wahrscheinlich auf weitere 2-Alkyl-3-Aryl-oxaziridine übertragbar und bietet vielleicht einen bequemen Weg zu den 1.3-Addukten der korrespondierenden Nitrone; die vorhergehende Darstellung der instabilen aliphatischen Hydroxylamine wird erspart.

Wie XV ist auch Phenylisocyanat ein elektrophiles Agens. Seine Umsetzung mit 2-tert.-Butyl-oxaziridin (XXII) lieferte jedoch auch nach 24stündigem Erhitzen auf 130° nur Ausgangsmaterial zurück.

VI. Experimenteller Teil

1. Ausgangsmaterialien

a) Perbenzoesäure

Perbenzoesäure wurde zunächst nach BRAUN (28) dargestellt, später wurde das kürzere und elegantere Verfahren von MOYER und MANLEY (29) verwendet. Beide Methoden wurden dahin variiert, daß man die zunächst erhaltene alkalische Perbenzoat-Lösung vor dem Ansäuern dreimal mit Äther wusch, um andere organische Lösungsmittel zu entfernen, und die freigesetzte Persäure dann in Äther statt Chloroform (28) bzw. Benzol (29) aufnahm.

Zur Entfernung mitgebildeter Benzoesäure bewährte sich die von CUMMINS und OVERBERGER (30) eingeführte Extraktion der Persäurelösung mit 15proz. wäßr. Natriumacetatlösung. Es verblieb ein Restgehalt an Benzoesäure von ca. 10 % der Persäure-Konzentration.

Die Gehaltsbestimmung der so hergestellten und nach Trocknen mit Magnesiumsulfat - und nötigenfalls Verdünnung mit Äther - direkt zur kinetischen Messung verwendeten Persäurelösung erfolgte jodometrisch und acidimetrisch. Die Differenz zwischen beiden Bestimmungen liefert den Benzoesäuregehalt.

Für kinetische Versuche in anderen Lösungsmitteln wurde die Ätherlösung im Vakuum bei 0^0 vom Äther befreit und die zurückbleibende ölige Persäure mit dem gewünschten Lösungsmittel aufgenommen. Dabei ergab sich, daß nur Persäurelösungen in Äther und Benzol über längere Zeit stabil waren, in Chloroform und Xylol z.B. war schon nach ca. 24 Stdn. eine deutliche Abnahme des Gehalts an aktivem Sauerstoff festzustellen.

b) Lösungsmittel

Äther wurde mit Natriumdraht wasserfrei gemacht und über eine Füllkörperkolonne destilliert. Auch beim Stehen über Natrium - wenn nicht immer frischer Draht nachgepreßt wird - bilden sich Peroxid-Spuren,die die kinetische Messung stören. Daher wurde die benötigte Äthermenge vor jedem kinetischem Versuch durch Chromatographie an basischem Aluminiumoxid (Woelm, Akt. St. I) frisch gereinigt.

Eine bequeme Bestimmungsmethode auch für träge reagierende organische Peroxide wurde in der Verwendung ätherischer Lithiumjodid-Lösung gefunden. Man erhält diese Lösung durch Zusammenfügen äquimolarer Mengen von Lithiumchlorid und Natriumjodid in Methanol, Abfiltrieren vom Natriumchlorid und Entfernen des Methanols im Hochvakuum; das Lithiumjodid wird dann in Äther aufgenommen. Diese Lösung mischt sich auch mit Toluol oder Benzol. Sie reagiert in wenigen Minuten quantitativ z.B. mit dem sonst recht stabilen Dibenzoylperoxid. Nach Beendigung der Reaktion wird mit 50proz. wäßr. Methanol versetzt und wie üblich mit Natriumthiosulfat titriert. Bei Verwendung der AGLA-Spritze als Mikrobürette lassen sich noch Peroxid-Konzentrationen von 10^{-5} Mol/l quantitativ erfassen.

Der Vorteil der Methode besteht in der Unempfindlichkeit der neutralen Lithiumjodid-Lösung gegen Luftsauerstoff, der bei der üblichen Peroxid-Bestimmung mit Natriumjodid in Eisessig sorgfältig ausgeschlossen werden muß. Diese Methode diente zur Prüfung der Peroxidfreiheit des Äthers sowie aller anderen verwendeten Lösungsmittel.

Die Reinigung der übrigen Lösungsmittel erfolgte nach Literaturvorschriften (31).

c) Azomethine

Benzyliden-tert.-butylamin (I)

Darstellung und Charakterisierung nach EMMONS (32). Sdp. 91^0/11 mm, n_{20}^D 1.5209.

p-Nitro-benzyliden-tert.-butylamin (IIIa).

Darstellung (32); Schmp. 75^0.

m-Nitro-benzyliden-tert.-butylamin (IIIb).

Darstellung analog dem p-Isomeren. In 90proz. Ausbeute wurden gelbe Kristalle vom Schmp. $70.5-71^0$ erhalten (aus Petroläther).

(Sp 51) 3.267 mg Substanz ergaben 7.570 mg CO_2 und 1.980 mg H_2O

2.989 mg Substanz ergaben 0.358 ccm N_2 bei 25^0 und 727 Torr

$C_{11}H_{14}N_2O_2$ (206.24) Ber. C 64.06 H 6.84 N 13.58

Gef. C 63.32 H 6.78 N 13.12

p-Chlor-benzyliden-tert.-butylamin (IIIc):

Inzwischen von CORDES und JENCKS (21) als Flüssigkeit mit Sdp. $89-90^0$/1 Torr beschrieben. Es wurde nach der Methode von EMMONS (32) dargestellt, Sdp. $94-96^0$/

1.2 Torr. Erstarrte nach der Destillation im Kühler; Schmp. 36^0 (in der erstarrenden Schmelze bestimmt).

(Sp 49/1) 2.916 mg Substanz ergaben 7.267 mg CO_2 und 1.970 mg H_2O
3.730 mg Substanz ergaben 0.215 ccm N_2 bei 25^0 und 723 mm

$C_{11}H_{14}NCl$ (195.7) Ber. C 67.50 H 7.21 N 7.14
Gef. C 68.01 H 7.56 N 6.28

p-Methoxy-benzyliden-tert.-butylamin (IIId):

Sdp. $110-113^0/2.1$ Torr (21).

Auch hier kristallisierte die als ölig beschriebene Substanz nach der Destillation; Sdp. $101-102^0/1.2-1.3$ Torr, Schmp. 24^0 (in der erstarrenden Schmelze).

(Sp 50) 3.923 mg Substanz, 10.833 mg CO_2 und 3.200 mg H_2O
2.990 mg Substanz, 0.194 ccm N_2 bei 24^0 und 722 mm

$C_{12}H_{17}NO$ (191.26) Ber. C 75.35 H 8.96 N 7.32
Gef. C 75.36 H 9.13 N 7.08

Benzyliden-äthylamin (IVa):

Dargestellt nach (33), Sdp. $77^0/11$ Torr, n_{20}^D 1.5345 (Lit. n_{16}^D 1.5360).

Benzyliden-isopropylamin (IVb):

Dargestellt nach (34), Sdp. $85^0/11$ mm, n_{25}^D 1.5235 (Lit. n_{25}^D 1.5230).

Benzyliden-cyclohexylamin (IVc):

Dargestellt nach (35), Sdp. $143^0/10$ mm, n_{20}^D 1.5524.
Das Azomethin erstarrt beim Aufbewahren im Kühlschrank; Schmp. $15.5-16^0$.

Acetophenon-cyclohexylimin (IVd):

KRIMM (14) benützte dieses Azomethin zur Darstellung des Oxaziridins, ohne Angaben über die Darstellung zu machen. Das für die kinetische Untersuchung benötigte Präparat wurde aus Acetophenon-diäthylacetal (mittels Orthoameisenester hergestellt) und Cyclohexylamin ohne Isolierung des Acetals bereitet. Ausb. 85 %, Sdp. $107-108^0/0.9$ Torr, n_{20}^D 1.5469. Die im Kühlschrank kristallisierte Substanz schmolz

bei 29.5°. Eine für ca. 30 Min. auf 40° erwärmte Probe kristallisierte bei 20° auch auf Zusatz von Impfkristallen nicht mehr; vielmehr lösten sich die Impfkristalle auf. Möglicherweise liegt in der Schmelze ein Stereoisomeren-Gleichgewicht vor.

(Sp 48) 2.221 mg Substanz, 6.800 mg CO_2 und 1.910 mg H_2O
3.598 mg Substanz, 0.210 ccm N_2 bei 26° und 726 mm

$C_{14}H_{19}N$ (201.3) Ber. C 83.53 H 9.51 N 6.96
Gef. C 83.55 H 9.62 N 6.36

Benzyliden-anilin (IVf):

Das für die Kinetik verwendete Präparat wurde aus Äther bei -40° umkristallisiert und zeigte den korrekten Schmp. von 55-56° (36).

Benzyliden-m-chloranilin (IVg):

Dieses Azomethin ist nur schwer zur Kristallisation zu bringen und wurde daher von einigen Autoren als Öl charakterisiert. Eine 1:1-Mischung des Präparats (Sdp. 168-170°/5 Torr) mit Petroläther lieferte jedoch bei 0 bis -10° über Nacht kristallines Material, das zur Entfernung des Lösungsmittels nochmals destilliert wurde. Nach Animpfen erstarrte das Destillat bei 35.5-36°; Lit.-Schmp. 35-38° (37).

Benzyliden-p-anisidin (IVh):

Das aus Petroläther umkristallisierte Präparat schmolz bei 72°; Lit. (38) 72°.

Benzaldehyd-N-methylphenylhydrazon (IVi):

Das aus Äthanol umkristallisierte Präparat zeigte den in der Literatur (39) angegebenen Schmp. von 103-104°.

Cyclohexanon-anil (II):

Zur Darstellung wurde das Verfahren von HOCH (40) gewählt, bei dem das Diäthylacetal des Cyclohexanons bei 100-120° mit Anilin umgesetzt wird; Sdp. 100°/1 Torr, n_{20}^{D} 1.5462. Nach Abkühlen auf 5° und Zugabe von etwas festem CO_2 trat Kristallisation ein; Schmp. 18.5-19°. Sdp. und Brechzahl stimmen mit den neuesten Literaturangaben (41) gut überein (106°/2 mm bzw. 1.5451).

Cyclohexyliden-m-chloranilin (VIIa):

Darstellung analog dem Grundkörper (40); Ausb. bei 125 mMol-Ansatz 18.7 g (72%). Sdp. 161-162°/11 mm, 120°/0.4 mm; n_D^{20} 1.5677

(Sp 44/1) 5.730 mg Substanz, 14.570 mg CO_2 und 3.420 mg H_2O
3.661 mg Substanz, 0.221 ccm N_2 bei 24° und 722 mm

$C_{12}H_{14}NCl$ (207.7) Ber. C 69.39 H 6.79 N 6.74
Gef. C 69.39 H 6.68 N 6.59

Cyclohexyliden-p-chloranilin (VIIb):

Aus je 125 mMol Cyclohexanon-diäthylacetal und p-Chloranilin entstanden analog (40) 20.8 g (80%) des Azomethins; Sdp. 161-162°/11 mm, n_D^{20} 1.5689. Wie sich herausstellte, wurde der Brechungsindex an der unterkühlten Schmelze ermittelt, denn beim Stehen im Kühlschrank erstarrte das Präparat und zeigte Schmp. 22-22.5°.

(Sp 43) 4.020 mg Substanz, 10.147 mg CO_2 und 2.420 mg H_2O
3.998 mg Substanz, 0.229 ccm N_2 bei 25° und 724 mm

$C_{12}H_{14}NCl$ (207.7) Ber. C 69.39 H 6.79 N 6.74
Gef. C 68.88 H 6.74 N 6.25

Cyclohexyliden-p-toluidin (VIIc):

Ein 125-mMol-Ansatz analog (40) ergab 19.0 g (81%) des Azomethins vom Sdp. 146°/11 mm (100°/0.5 mm) und n_D^{20} 1.5485.

Sp 41) 3.652 mg Substanz, 11.217 mg CO_2 und 3.070 mg H_2O
2.718 mg Substanz, 0.184 ccm N_2 bei 25° und 724 mm

$C_{13}H_{17}N$ (187.3) Ber. C 83.37 H 9.15 N 7.48
Gef. C 83.82 H 9.41 N 7.38

Cyclohexyliden-p-anisidin (VIId):

125 mMol Cyclohexanon-diäthylacetal und 375 mMol p-Anisidin ergaben analog (40) 18.2 g (71%) mit Sdp. 183°/13 mm (130°/0.4 mm) und n_D^{20} 1.5597. Das Produkt erstarrte im Kühlschrank und schmolz bei 32.5-33° (in der erstarrenden Schmelze gemessen).

(Sp 45) 3.022 mg Substanz, 8.431 mg CO_2 und 2.330 mg H_2O
3.031 mg Substanz, 0.192 ccm N_2 bei 24^0 und 725 mm

$C_{13}H_{17}NO$ (203.3) Ber. C 76.81 H 8.43 N 6.89
Gef. C 76.13 H 8.63 N 6.94

Cyclopentanon-anil (VIIIb):

Dieses Azomethin entstand nach der Prozedur von HOCH (40) nur in schlechter Ausbeute. Es neigt bei höherer Temp. in Gegenwart des sauren Katalysators zur Selbstkondensation. Man verzichtet auf vollständigen Umsatz und arbeitete die Reaktionsmischung nach 1 Woche bei Raumtemp. auf. Ein 200-mMol-Ansatz ergab so 13.7g (43%) Azomethin, wobei die Hälfte des eingesetzten Acetals zurückgewonnen wurde. Sdp. 90^0/1 mm, n_D^{20} 1.5659. Lit. (41): Sdp. 122^0/7 mm und n_D^{20} 1.5648. Die Übereinstimmung der Brechzahlen war befriedigend, so daß auf eine neuerliche Analyse verzichtet wurde.

Cyclooctanon-anil (VIIIc):

Dieses Azomethin wurde nach ALDER und STEIN (42) dargestellt. Sdp. 163^0/11 mm, n_D^{20} 1.5568 (Lit. (42) Sdp. 170^0/20 mm).

Diäthylketon-anil (VIIId):

Analog (40) erhielt man aus 0.2 Mol des Diäthylacetals 25.1 g (78%) vom Sdp. $63-64^0$/1 mm, n_D^{20} 1.5249; Lit. (42): Sdp. 100^0/12 mm, n_D^{20} 1.5243

(Sp 42) 2.850 mg Substanz, 8.610 mg CO_2 und 2.450 mg H_2O
3.177 mg Substanz, 0.260 ccm N_2 bei 26^0 und 724 mm

$C_{11}H_{15}N$ (161.24) Ber. C 81.93 H 9.38 N 8.69
Gef. C 82.44 H 9.62 N 8.90

Pinakolon-anil (VIIIe):

Dieses Azomethin entstand analog (40) in 60proz. Ausbeute (0.2-Mol-Ansatz, 21.1g), Sdp. 98^0/11 mm, n_D^{20} 1.5122. Das Präparat erstarrte im Kühlschrank, Schmp. $22.5-23^0$ (in der erstarrenden Schmelze gemessen).

(Sp 47) 3.231 mg Substanz, 9.794 mg CO_2 und 2.830 mg H_2O
3.415 mg Substanz, 0.262 ccm N_2 bei 26^0 und 726 mm

$C_{12}H_{17}N$ (175.3) Ber. C 82.23 H 9.78 N 7.99
Gef. C 82.72 H 9.80 N 8.28

Neopentyliden-anilin (VIIIf):

19 g Trimethylacetaldehyd (210 mMol) wurden in 50 ccm Methylenchlorid mit 19 g (200 mMol) Anilin umgesetzt. Um die Reaktion in Gang zu bringen, wurde etwas p-Toluolsulfonsäure zugesetzt. Am nächsten Morgen wurde die wäßrige Schicht entfernt, mit K_2CO_3 getrocknet und destilliert. Ausb. 30.6 g (94%), Sdp. $88^0/11$ mm, n_D^{20} 1.5113.

(Sp 46/1) 3.912 mg Substanz, 11.710 mg CO_2 und 3.310 mg H_2O
2.692 mg Substanz, 0.216 ccm N_2 bei 26^0 und 725 mm

$C_{11}H_{15}N$ (161.2) Ber. C 81.93 H 9.38 N 8.69
Gef. C 81.69 H 9.47 N 8.73

Cinnamyliden-anilin (VIIIg):

Nach Umlösen aus Petroläther Schmp. $108-109^0$ (Lit. (44) $106-109^0$).

Mesoxalsäure-diäthylester-anil (VIIIi):

Dieses Azomethin wurde analog Chloral-anil nach KRESZE (45) bereitet. 0.1 Mol N-sulfinyl-anilin und 0.1 Mol frisch dest. Mesoxalsäure-diäthylester (14 bzw. 18 g) wurden mit einer Spatelspitze p-Toluolsulfonsäure auf 120^0 erhitzt, bis die SO_2-Entwicklung beendet war (ca. 3 Stdn.). Aus dem dunkelbraunen Rohprodukt destillierten bei $172^0/11$ mm 19.5 g (78%) eines gelben Öls mit n_D^{20} 1.5410.

(Sp 10/2) 2.496 mg Substanz, 5.752 mg CO_2 und 1.370 mg H_2O
4.969 mg Substanz, 0.250 ccm N_2 bei 23^0 und 725 mm

$C_{13}H_{15}NO_4$ (249.3) Ber. C 62.64 H 6.07 N 5.62
Gef. C 62.89 H 6.14 N 5.53

Die von WALKER (46) beschriebene Substanz ist nicht Mesoxalester-anil, sondern sein Anilinaddukt, Dianilino-malonsäure-diäthylester.

Das UV-Spektrum des Mesoxalesteranils zeigt in Cyclohexan und Dioxan ein Maximum bei 350 mμ; ε = 1065 (Cyclohexan), 1980 (Dioxan).

Äthyliden-cyclohexylamin (X):

Nach TIOLLAIS (47) erhielt man das Azomethin in 98proz. Ausbeute, Sdp. 51-52°/12 mm, n_D^{20} 1.4582; Lit. (48) n_D^{20} 1.459.

Butyliden-tert.-butylamin XI):

Nach (49) in 75proz. Ausbeute, Sdp. 55°/20 mm.

Cyclohexyliden-cyclohexylamin (XII):

Nach (47) in 90proz. Ausbeute isoliert, Sdp. 122-123°/13 mm; Schmp. 24.5-25°.

2. Umsetzungen der Azomethine mit Perbenzoesäure

a) Quantitative Analysen

Der überwiegende Teil der zu den kinetischen Versuchen benützten Azomethine wurde schon in präparativem Maßstab mit Persäure zu Oxaziridinen oxydiert (2). In den meisten Fällen wurde dabei das reine Oxaziridin in Ausbeuten von etwa 80 % isoliert.

Dies legt nahe, daß die untersuchte Reaktion tatsächlich vollständig abläuft. Um dies sicherzustellen, wurden mit allen kinetisch untersuchten Azomethinen quantitative Versuche ausgeführt. Man setzte sie in ätherischer Lösung mit überschüssiger Perbenzoesäure 4-6 Stdn. bei Raumtemp. um und bestimmte in parallelen Ansätzen einmal jodometrisch die nicht umgesetzte Persäure, zum anderen - nach Entfernung derselben mit Diphenylsulfid, wie von HORNER (15) beschrieben - jodometrisch das entstandene Oxaziridin. Die in Tab. 19 zusammengefaßten Ausbeuten sind Mittelwerte aus je 3-4 parallelen Ansätzen.

Tabelle 19 Quantitative Analyse der Reaktion von Azomethinen mit Perbenzoesäure in 10 ccm Äther. Mittlere Oxaziridin-Ausbeuten aus je 3-4 Parallelversuchen.

Azomethin	Azomethin mMol	Persäure mMol	Oxaziridin titriert mMol	Persäure zurücktitr. mMol	Oxaziridin Ausbeute %
Benzyliden-tert.-butylamin (32)	1.18 1.18	1.26 1.26	---- 1.16	0.09 ----	99 98
p-Nitro-benzyliden-tert.-butylamin (32)	1.34 1.22	1.63 1.63	---- 1.22	0.29 ----	100 100
m-Nitro-benzyliden-tert.-butylamin (S. 68)	1.54 1.39	1.63 1.63	---- 1.38	0.10 ----	99 99
p-Chlor-benzyliden-tert.-butylamin (n.i.)	1.19 1.44	1.62 1.62	---- 1.43	0.45 ----	98 99
p-Methoxy-benzyliden-tert.-butylamin (* S. 69)	1.53 1.48	1.62 1.62	---- 1.47	0.10 ----	99 99
Benzyliden-äthylamin (n.i.)	1.36 1.47	1.62 1.62	---- 1.42	0.29 ----	98 97
Benzyliden-isopropylamin (14)	1.38 1.55	1.62 1.62	---- 1.49	0.29 ----	97 96
Benzyliden-cyclohexylamin (15)	1.27 1.25	1.62 1.62	---- 1.24	0.37 ----	98 99
Acetophenon-cyclohexylimin (14)	1.40	1.56	1.33	--- [1]	95
Cyclohexyliden-anilin (14)	1.12 1.12	1.57 1.57	---- 1.03	0.46 ----	99 92
Cyclohexyliden-m-chloranilin (* S. 69)	1.11 1.11	1.57 1.57	---- 1.03	0.45 ----	101 93
Cyclohexyliden-p-chloranilin (14)	1.07 1.07	1.48 1.48	---- 1.00	0.42 ----	99 94
Cyclohexyliden-p-toluidin (inst.)	1.06 1.06	1.57 1.57	---- 0.93	0.51 ----	100 88 [2]
Cyclohexyliden-p-anisidin (inst.)	1.21 1.21	1.48 1.48	---- 0.75	0.27 ----	100 62 [2]
Cyclopentyliden-anilin (* 14)	1.15 1.15	1.48 1.48	---- 1.02	0.32 ----	101 89
Cyclooctyliden-anilin (inst.)	1.22	1.48	0.65	--- [1]	53 [2]
Diäthylketon-anil (* S. 70)	1.11 1.11	1.60 1.60	---- 1.04	0.51 ----	98 94

Tabelle 19 Fortsetzung

Azomethin	Azomethin mMol	Persäure mMol	Oxaziridin titriert mMol	Persäure zurücktitr. mMol	Oxaziridin Ausbeute %
Pinakolon-anil (* S. 70)	1.35	1.60	----	0.29	97 [3]
	1.35	1.60	1.30	----	96 [3]
Neopentyliden-anilin (n.i.)	1.28	1.60	----	0.34	98 [3]
	1.28	1.60	1.24	----	97 [3]
Benzalanilin (inst.)	1.24	1.60	----	0.34	102 [4]
"	1.24	1.60	0.25	----	20 [4]
Äthyliden-cyclohexylamin (n.i.)	1.33	1.60	1.33	----	100 [5]
Butyliden-tert.-butylamin (n.i.)	1.39	1.60	1.38	----	99 [5]
Cyclohexyliden-cyclohexylamin (14,15)	1.25	1.60	1.25	----	100 [5]

Die durchschnittliche Abweichung der einzelnen Bestimmung betrug weniger als 2%. Das Lit.-Zitat hinter der Bezeichnung bezieht sich auf die Beschreibung des isolierten Oxaziridins; ein Stern davor bedeutet, daß statt des instabilen Oxaziridins ein Umlagerungsprodukt gefaßt wurde; inst. soll heißen, daß die Stabilität des betreffenden Oxaziridins selbst dazu nicht ausreicht; n.i. bedeutet nicht isoliert, obwohl prinzipiell isolierbar.

[1] Das Azomethin addierte in neutraler Lösung Jod, so daß eine Bestimmung der überschüssigen Persäure nicht möglich war;

[2] Bei diesen Azomethinen trat anscheinend noch während der Reaktion eine nicht reproduzierbare Zersetzung unter Braunfärbung ein, die Ausbeuten schwanken um ca. ±10% um den angegebenen Mittelwert;

[3] Reaktionszeit 24 Stdn. im Kühlschrank;

[4] zeitabhängig, kein eindeutiger Reaktionsendpunkt. Nach 24 Stdn. im Kühlschrank war kein Oxaziridin und keine überschüssige Persäure mehr vorhanden.

[5] Diese Oxaziridine reagieren mit neutraler Jodidlösung, so daß die überschüssige Persäure nicht bestimmt werden konnte.

b) Versuche zur Isolierung einiger Oxaziridine

In einigen für die kinetische Untersuchung besonders wichtigen Fällen wurde auch die Isolierung der Oxaziridine versucht. Als erstes wurde das von KRIMM (14) beschriebene, aber nur durch Siedepunkt und Analyse charakterisierte Oxaziridin des Acetophenon-cyclohexylimins dargestellt.

3-Methyl-2-cyclohexyl-3-phenyl-oxaziridin:

4.62 g (20 mMol) Acetophenon-cyclohexylimin wurden mit 50 ccm einer Lösung von 20.5 mMol Peressigsäure in Methylenchlorid (hergestellt aus der handelsüblichen Peressigsäure in Eisessig durch Verdünnen mit Methylenchlorid und Neutralisation mit der berechneten Menge Kaliumcarbonat zur Entfernung der Essigsäure), im Eisbad oxydiert und über Nacht bei Raumtemp. über ca. 5 g Kaliumcarbonat aufbewahrt. Die jodometrische Gehaltsbestimmung eines aliquoten Teiles ergab 95 % Oxaziridin. Nach Lösen der Salze in Wasser wurde die organische Phase isoliert und destilliert. Das rohe Oxaziridin ging bei 110-115°/1 Torr über. Ausb. 2.79 g, jodometr. Oxaziridin-Gehalt 85 %. Das Analysenpräparat wurde mittels präparativer Dünnschichtchromatographie gereinigt (Kieselgel Merck $PF_{254+366}$, Benzol mit 10 % Äther). Es zeigte n_D^{20} 1.5202.

(Sp 13) 3.748 mg Substanz, 10.596 mg CO_2 und 2.970 mg H_2O
3.400 mg Substanz, 0.196 ccm N_2 bei 26° und 723 mm

$C_{14}H_{19}NO$ (217.3) Ber. C 77.38 H 8.81 N 6.45
Gef. C 77.15 H 8.87 N 6.25

Jodometr. Gehaltsbestimmung

47.3 mg (0.218 mMol) bzw. 49.4 mg (0.227 mMol) des Oxaziridins wurden in 100-ccm-Weithals-Erlenmeyerkolben eingewogen und mit ca. 5 ccm Äther verdünnt. Zur Vertreibung der Luft aus dem Kolben gab man ein kleines Stückchen festes Kohlendioxid dazu. Dann setzte man ca. 10 ccm einer etwa 0.5m Natriumjodid-Lösung in 75vol.-proz. Methanol zu, die ca. 0.1n an HCl war. Die Reaktion mit dem Oxaziridin ist in Gegenwart von Salzsäure innerhalb 1 Min. vollständig, während der von HORNER (15) verwendete Eisessig ca. 15 Min. Reaktionszeit benötigt. Allerdings ist die oben beschriebene Natriumjodid-Lösung etwas autoxydationsempfindlich und muß vor Gebrauch durch Titration mit Thiosulfat entfärbt werden. Nach 2 Min. Reaktionszeit titrierte man das ausgeschiedene Jod mit 0.1n Thiosulfatlösung und verbrauchte

4.28 ccm (98 %) bzw. 4.44 ccm (97.5 %). Der Endpunkt wurde sehr empfindlich durch das Verschwinden der in alkoholhaltigen Lösungen intensiv gelben Jodfarbe angezeigt (Stärke ist in Gegenwart von Alkoholen als Indikator unwirksam). Gleich behandelte Blindproben blieben farblos.

2-tert.-Butyl-3-m-nitro-phenyl-oxaziridin

2.05 g (10 mMol) m-Nitro-benzyliden-tert.-butylamin wurden mit 2 ccm (11 mMol) handelsüblicher Peressigsäure (40 % in Eisessig, Elektrochem. Werke, Höllriegelskreuth) in 30 ccm Äther analog der Vorschrift von KRIMM (14) für 2-Phenyl-3.3-pentamethylen-oxaziridin umgesetzt. Die Aufarbeitung ergab 2.43 g eines gelben Öls, das mit 5 ccm Petroläther aufgenommen wurde. Über Nacht kristallisierten 1.73 g blaßgelber Täfelchen vom Schmp. 37-43°, deren Oxaziridin-Gehalt wie oben bestimmt wurde. Man fand 83 % des für reines Oxaziridin berechneten Thiosulfat-Verbrauchs. Nach Umkristallisieren aus Petroläther isolierte man 1.60 g (72 %) des reinen Oxaziridins, Schmp. 44-46°.

(Sp 34) 4.602 mg Substanz, 10.015 mg CO_2, 2.390 mg H_2O
4.285 mg Substanz, 0.510 ccm N_2 bei 27° und 717 Torr

$C_{11}H_{14}N_2O_3$ (222.25) Ber. C 59.45 H 6.35 N 12.61
Gef. C 59.39 H 5.81 N 12.78

Jodometr. Gehaltsbestimmung

56.2 mg (0.253 mMol) des Oxaziridins verbrauchten 4.90 ccm 0.1n Thiosulfat (97 % der für reines Oxaziridin berechneten Menge).

1.11 g (5 mMol) des Oxaziridins wurden in Substanz 4 Stdn. auf 120-130° erhitzt. Nach Abkühlen kristallisierten aus Äther/Petroläther 1.01 g (91 %) des m-Nitro-phenyl-N-tert.-butyl-nitrons in tiefgelben Nadeln vom Schmp. 102-104°.

(Sp 36) 4.206 mg Substanz, 9.195 mg CO_2, 2.255 mg H_2O
4.040 mg Substanz, 0.482 ccm N_2 bei 27° und 717 Torr

$C_{11}H_{14}N_2O_3$ (222.25) Ber. C 59.45 H 6.35 N 12.61
Gef. C 59.66 H 6.00 N 12.81

N-(tert.-Butyl)-C-(4-methoxyphenyl)-nitron

1.91g (10 mMol) p-Methoxy-benzyliden- tert.-butylamin wurden wie oben mit Peressigsäure umgesetzt. Als Reaktionsprodukt isolierte man ein gelbes Öl in einer Ausbeute von 2.00 g. Zur jodometr. Gehaltsbestimmung verwendete man 63.3 mg davon, die 5.44 ccm 0.1n Thiosulfat verbrauchten; das sind 89% der für reines Oxaziridin berechneten Menge. Auf die Gesamtmenge umgerechnet ergibt sich eine analytisch ermittelte Oxaziridinausbeute von 86%.

Das ölige Produkt ließ sich weder unzersetzt destillieren noch durch Säulenchromatographie reinigen. Man lagerte daher 1.03 g (entspr. 890 mg = 4.3 mMol) Oxaziridin durch 4stündiges Erwärmen auf 120-130° in das entsprechende Nitron um, das beim Stehenlassen mit ca. 1 ccm Äther kristallisierte. Nach Umkristallisieren aus Äther/Petroläther erhielt man 680 mg (67% bez. auf eingesetztes Azomethin) des Nitrons in farblosen, kleinen Prismen vom Schmp. 96-97°.

(Sp 37) 3.752 mg Substanz, 9.610 mg CO_2, 2.830 mg H_2O
4.200 mg Substanz, 0.267 mg N_2 bei 28° und 717 Torr

$C_{12}H_{17}NO_2$ (207.3) Ber. C 69.53 H 8.27 N 6.76
Gef. C 69.90 H 8.44 N 6.80

Cyclooctyliden-anilin und Peressigsäure

Je 10 mMol des Ausgangsmaterials wurden, wie vorstehend beschrieben, bei -40° umgesetzt. Nach Beendigung der Reaktion wurden jodometrisch 40% Oxaziridin gefunden, das sich jedoch weder durch HV-Destillation noch durch Dünnschichtchromatographie isolieren ließ. Nach 3täg. Stehen im Kühlschrank war kein aktiver Sauerstoff mehr in der Reaktionslösung nachzuweisen; eine eingedampfte Probe zeigte im IR-Spektrum eine starke Bande bei 1680/cm (Säureamid). Das aus der Umlagerung des intermediären Oxaziridins zu erwartende ω-Capryl-lactam war mittels HV-Destillation oder Dünnschichtchromatographie nicht isolierbar.

Cyclohexyliden-m-chloranilin und Peressigsäure

Ein 10 mMol-Ansatz, wie vorstehend beschrieben, lieferte eine jodometr. Ausb. von 92% Oxaziridin, das mit wenig Cyclohexanon verunreinigt war, wie die IR-Absorption bei 1720/cm zeigte. Beim Versuch einer Reinigung auf der Dünnschichtplatte zersetzte sich das Oxaziridin. Die Destillation bei 1 Torr lieferte 1.72 g (77%) eines

kristallinen Isomeren, das N-m-Chlorphenyl-ε-caprolactams (IR-Bande bei 1660/cm); Schmp. 44-46°.

(Sp 14) 3.144 mg Substanz, 7.327 mg CO_2 und 1.680 mg H_2O
3.391 mg Substanz, 0.205 ccm N_2 von 26° und 721 mm

$C_{12}H_{14}ClNO$ (223.7) Ber. C 64.43 H 6.31 N 6.26
Gef. C 63.60 H 5.98 N 6.54

Pinakolon-anil und Peressigsäure

Je 10 mMol Ausgangsmaterial wurden in zusammen 30 ccm Äther 4 Tage im Kühlschrank aufbewahrt und dann noch 24 Stdn. über Kaliumcarbonat stehen gelassen. Freie Persäure war danach nicht mehr nachzuweisen; die jodometrisch bestimmte Oxaziridin-Ausbeute betrug 88%. Eine weitere Reinigung der nach Abziehen des Lösungsmittels verbliebenen 1.70 g öligen Rohprodukts gelang durch Tieftemperaturkristallisation aus Methanol. Man isolierte 750 mg eines hellgelben Öls vom Schmp. -5 bis -10°, das im Hochvakuum vom Methanol befreit wurde. Das noch nicht analysenreine Präparat wies im Doppelbindungsgebiet des IR-Spektrums oberhalb 1600/cm keine Absorption mehr auf. Die jodometrische Gehaltsbestimmung (47.4 mg verbrauchten 5.15 ccm 0.1n Thiosulfat) erbrachte 96.5% des für reines Oxaziridin berechneten Gehalts an aktivem Sauerstoff.

Neopentyliden-anilin und Peressigsäure

An dem analog erhaltenen Oxaziridin (1.47 g = 10 mMol Azomethin, Rohausbeute 1.59 g) scheiterten alle Reinigungsversuche. Die jodometrisch ermittelte Oxaziridin-Ausbeute betrug 91%.

Diäthylketon-anil und Peressigsäure

1.61 g des Azomethins wurden wie oben beschrieben oxydiert. Man erhielt 1.62 g Rohprodukt mit einem Oxaziridin-Gehalt von 90% (jodometr. ermittelt) entsprechend einer Oxaziridin-Ausbeute von 83%. Das Rohprodukt wurde mit 5 ccm Xylol verdünnt und 6 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Nach Entfernen des Xylols destillierte bei 140°(Bad)/11 Torr ein hellgelbes Öl, n_D^{20} 1.6252, in dessen IR-Spektrum eine Säureamidbande bei 1660/cm auftritt. Dies und der mit der Literatur (51) einigermaßen übereinstimmende Sdp. sprechen dafür, daß es sich um das zu erwartende Propionsäure-N-äthylanilid handelt. Ausbeute 1.01 g (57% bez. auf eingesetztes Azomethin).

Cyclohexyliden-p-toluidin, Cyclohexyliden-p-anisidin und Benzyliden-anilin wurden ebenfalls mit Peressigsäure bei -40^0 umgesetzt. Ließ man nach Beendigung der Reaktion die Temperatur steigen, so trat ab ca. -10^0 Zersetzung zu schwarzem Teer ein. Im Falle des Benzyliden-anilins wurde daraus, wie schon von BERGMANN et al. (17), in geringer Ausbeute Benzaldehyd und Nitrosobenzol durch Destillation isoliert. Säureamide wurden nicht gefunden.

In diesen Fällen scheint eine radikalische Zersetzung des Oxaziridins vorzuherrschen. An auf photochemischem Wege hergestelltem 2.3-Diphenyl-oxaziridin machten K. SHINAZAWA und I. TANAKA (11e) analoge Beobachtungen, als sie das in verdünnter Lösung einigermaßen stabile Oxaziridin zu isolieren versuchten.

3. Kinetische Versuche

a) Zur Methode der Konzentrationsbestimmung

Methodik und Auswertung der kinetischen Versuche wurden bereits zu Beginn des allgemeinen Teils diskutiert. Dabei ergab sich, daß vernünftige Ergebnisse nur bei Verfolgung des Reaktionsverlaufs anhand der Abnahme der Persäure-Konzentration zu erhalten waren.

Eine kinetische Untersuchung, die sich auf die Abnahme der Unterschuß-Komponente des Ausgangsmaterials stützt, leidet an einem prinzipiellen Mangel. Durch geringfügige reaktive Verunreinigungen der Überschuß-Komponente kann die Messung unbemerkt verfälscht werden. Es war daher erwünscht festzustellen, daß nach beiden Methoden, Verfolgung der Konzentrationsabnahme der Persäure und der Bildung des Oxaziridins, die gleiche Geschwindigkeitskonstante gemessen wurde. Ein Beispiel für die Übereinstimmung beider Methoden zeigt Abb. 10. Die Benzoesäure-Konzentration war hier unbekannt. Die Streuung der Meßpunkte ist bei der ersten Methode (o in Abb. 10) deutlich geringer.

Die analytischen Versuche des vorhergehenden Abschnitts zeigen, daß meistens die der verbrauchten Persäure äquivalente Menge Oxaziridin nachgewiesen werden konnte. Eine Ausnahme bilden die für ihre Instabilität bekannten (14) N-Phenyl-oxaziridine IVf, VIId, e, VIIIc; der Verbrauch eines Äquivalents Persäure macht wahrscheinlich, daß sich das auch hier primär gebildete Oxaziridin der jodometr. Bestimmung durch Folgereaktionen entzog.

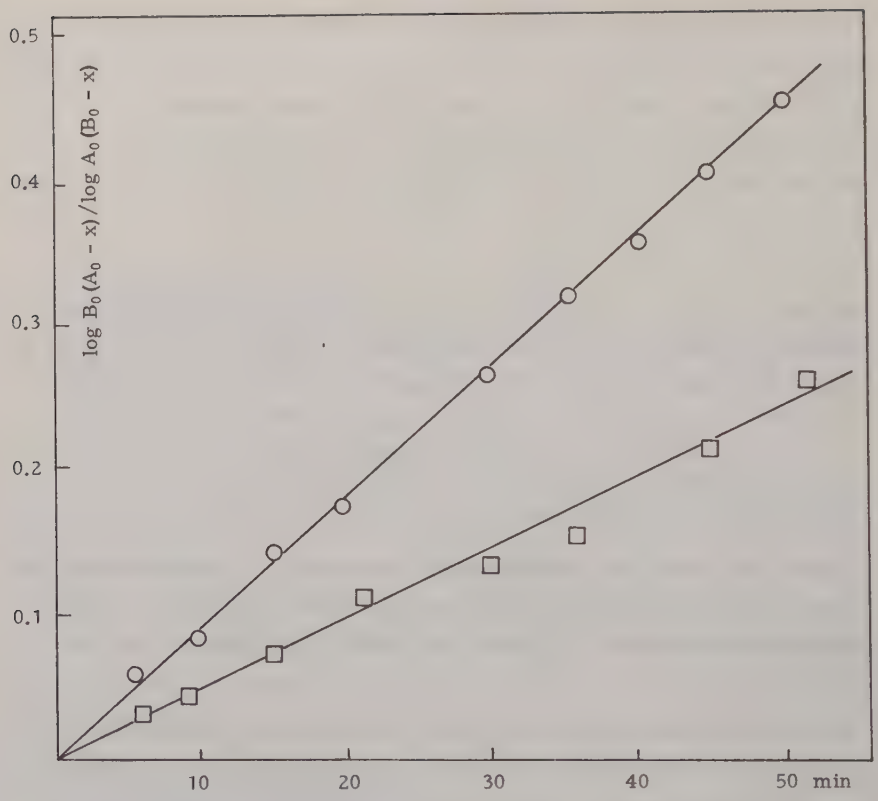


Abb. 10 Reaktion von Benzyliden-tert.-butylamin mit Perbenzoesäure in Äther bei -50°.

□: 161 mg (111 mMol/l) Azomethin und 58.9 mg (86 mMol/l) Persäure in 9 ccm Äther, Bestimmung der zunehmenden Konzentration des Oxaziridins. k_2 = 0.0066 l/Mol·sec. Der letzte Meßpunkt entspricht einem Umsatz von 79%.

○: 174 mg (120 mMol/l) Azomethin und 43.3 mg (63.2 mMol/l) Persäure in 9 ccm Äther; Bestimmung der abnehmenden Konzentration der Persäure. k_2 = 0.0062 l/Mol·sec. Der letzte Meßpunkt entspricht einem Umsatz von 82%.

Eine Verfälschung der kinetischen Resultate durch rasche Nebenreaktionen ist auch wegen der hohen Geschwindigkeit unwahrscheinlich, mit der die betrachteten Reaktionen selbst ablaufen. Es gibt nämlich kaum Stoffe, die mit Persäuren rascher reagieren als Azomethine. Die Umsetzung mit rein aliphatischen Azomethinen wie z.B. Cyclohexyliden-cyclohexylamin scheint alle anderen bekannten Persäure-Reaktionen zu übertreffen. Für die N-Phenyl-azomethine zeigen die bekannten Daten für die BAEYER-VILLIGER-Reaktion einerseits (8) und die Reaktionsgeschwindigkeit der Aniline (Tab. 18) andererseits, daß beide Bestandteile des Azomethins langsamer reagieren als dieses. Geringe Mengen von Hydrolyseprodukten, mit deren Anwesenheit man bei den verwendeten kleinen Konzentrationen auch bei Verwendung von trockenen Lösungsmitteln rechnen muß, dürften also die kinetische Messung nicht stören.

b) Ausführung einer kinetischen Messung

Als Beispiel sei die Bestimmung der RG-Konstanten pseudoerster Ordnung des Cyclohexyliden-anilins bei 0^0 in Äther gewählt. Man wog in einen 100-ml-Meßkolben 130.0 mg (0.75 mMol) Cyclohexyliden-anilin ein, füllte bis fast zur Marke mit Äther auf und stellte in ein Wasserbad von 20 ± 1^0. Nach Erreichen der Temperaturkonstanz füllte man weiter bis zur Marke auf und mischte gründlich durch. Neunmal je 10 ccm dieser Lösung pipettierte man in Reagenzgläser 160 · 16 mm, die bereits 5 ccm Äther von 20^0 enthielten. Die Azomethin-Konzentration der so bereiteten Proben betrug also 5.00 mMol/ccm bei 20^0. Mit durchbohrten Korkstopfen, durch die am unteren Ende tellerförmig verdickte Glasstäbe führten, verschlossen, wurden sie in das Kühlbad eines Kryostaten (UK 80 D, Meßgerätewerk Lauda) eingehängt, der auf 0 ± 0.1^0 eingestellt war. Die Reagenzgläser tauchten so weit ein, daß sich das Niveau der Kühlflüssigkeit ca. 1 cm über dem der Ätherlösung in den Reagenzgläsern befand. Als Probenhalter diente eine passend geborte Platte aus Styropor. Ein Kontrollversuch ergab bereits nach 5 Min. Temperaturausgleich zwischen Bad und Proben. Zwischen Probenvorbereitung und Messung vergingen jedoch mindestens 30 Min.

Inzwischen wurde die nach (28) bzw. (29) bereitete Perbenzoesäure-Lösung titriert und durch Verdünnen mit Äther auf ca. 25 mMol/l gebracht. Dreimal 0.2 ccm dieser Lösung entnahm man mit einer 1-ccm-Tuberkulinspritze mit angeschmolzener Glaskapillare. V2A-Stahlnadeln werden von der Persäurelösung angegriffen. Zur Ausschaltung von Parallaxenfehlern beim Abmessen der 0.2 ccm diente ein hinter der

Spritze angebrachter Spiegel. Man erreichte eine Reproduzierbarkeit des Volumens von $\pm$ 1 % (bestimmt durch Wägung der Wassermenge).

Die drei 0.2-ccm-Proben injizierte man in Reagenzgläser mit je 15 ccm Äther und versetzte mit 5 ccm einer Lösung von je 0.1 Mol Natriumjodid und Cadmiumacetat und 0.05 Mol Eisessig in 1 Ltr. 50vol.-proz. wäßr. Methanol. Zur Dosierung der Natriumjodid-Lösung diente eine 5-ccm-Injektionsspritze. Durch das Einspritzen wurde eine rasche Durchmischung der Lösungen beim Zusammengeben erreicht. Das sofort gebildete Jod titrierte man mit Hilfe der AGLA-Mikrometer-Spritze (BURROUGHS WELLCOME LTD, London) und 0.1n Thiosulfat. Zum Durchmischen der Proben verwendete man die schon erwähnten Glasstäbe. Die 3 Proben verbrauchten 0.93, 0.91 und 0.94 ccm. Im Durchschnitt ergaben sich 0.93 ccm (0.047 mMol) je Probe. Auf 15 ccm umgerechnet ergibt sich eine Persäurekonzentration von 0.31 mMol/l. Die zusätzlichen 0.2 ccm wurden als innerhalb der Fehlergrenzen der Volumenbestimmung liegend vernachlässigt.

Zu definierten Zeiten injizierte man in die 9 vorbereiteten Proben der Azomethin-Lösung je 0.2 ccm der Persäurelösung und fügte nach den mit der Stoppuhr gemessenen Reaktionszeiten jeweils 5 ccm der oben beschriebenen Natriumjodid-Lösung zu; dann durchmischte man ca. 30 sec und bestimmte wie oben das freigesetzte Jod.

Probe Nr.	Reaktionszeit Min.	Thiosulfatverbrauch (0.001 ccm)	log Thiosulfatverbrauch
1	7	71	1.851
2	14	50	1.699
3	21	35	1.545
4	28	(38)	(1.579)
5	35	24	1.380
6	42	15	1.176
7	49	12	1.079
8	56	10	1.000

Man trug die Logarithmen in das Diagramm (Abb. 11) ein. Zur Bestimmung der RG-Konstanten zeichnete man durch Probieren die beste Gerade durch alle Meßpunkte außer dem eingeklammerten, bei dem offensichtlich eine Fehlmessung vorlag.

Vom Ordinatenabschnitt, der dem Logarithmus des vorher ermittelten Thiosulfatverbrauchs zu Reaktionsbeginn entspricht (0.93 ccm), zog man 0.903 Einheiten ab und ermittelte auf der durch die Meßpunkte gelegten Geraden die zugehörige Reaktionszeit, die 3 Halbwertszeiten entspricht. Nach Gl. 1 (S. 8) berechnete man aus den gefundenen 51.2 Min. = 3070 sec. $k_{1\psi} = 6.76 \cdot 10^{-4}$ sec^{-1}. Zur Ermittlung von k_2 nach Gl. 2 benötigt man die Azomethin-Konzentration bei 0^0; nach (16) beträgt die Korrektur +3%, was zu 5.15 mMol/l führt. Aus Gl. 2 erhält man $k_2 = 0.135$ l/Mol · sec, wie in Tab. 11 aufgeführt.

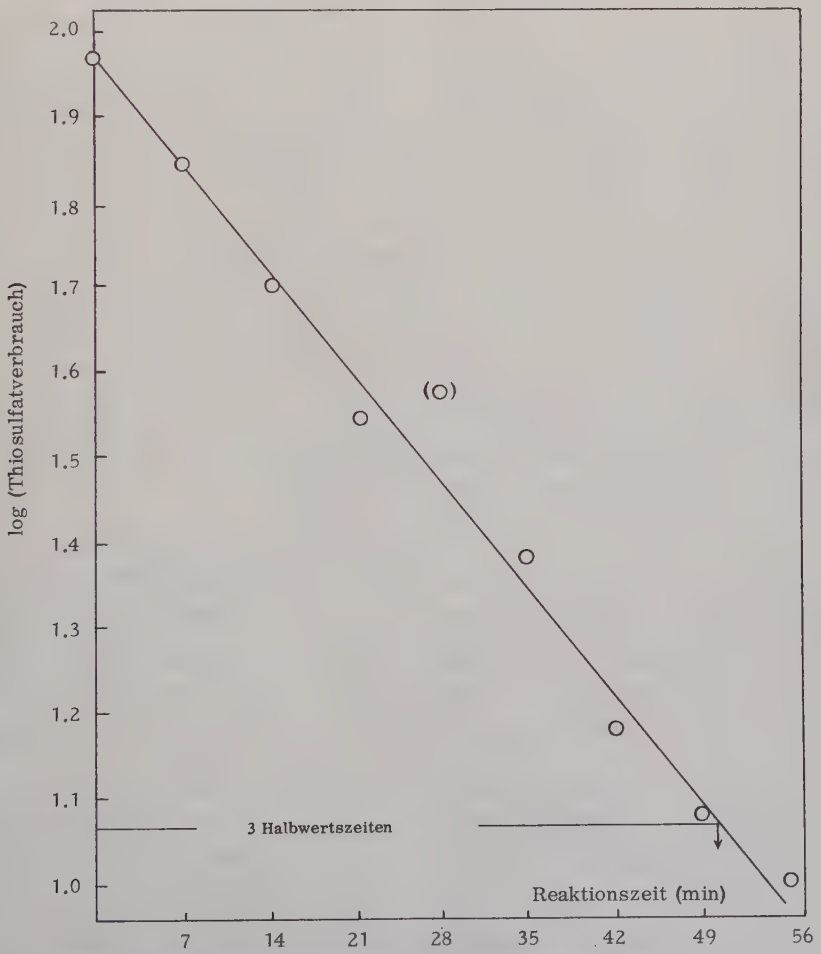


Abb. 11 Reaktionsgeschwindigkeit von Cyclohexyliden-anilin (5.15 mMol/l) mit Perbenzoesäure (0.31 mMol/l) in Äther bei 0^0.

c) Fehlergrenzen und Reproduzierbarkeit

Für die im vorigen Abschnitt als Beispiel gewählte kinetische Messung wurde - ohne Berücksichtigung des eingeklammerten Meßpunkts - eine Ausgleichsrechnung zur Ermittlung der besten Geraden durchgeführt. Sie ist mit der nach Schätzung gezeichneten identisch. Die Fehlerrechnung lieferte für die RG-Konstante einen relativen Fehler von $\pm 4\%$. Die Zeitintervalle wurden dabei als fehlerfrei betrachtet; die Berechtigung dieses Vorgehens wird weiter unten erörtert.

Der Fehler war bei diesem Beispiel besonders groß, da mit dem für eine vertretbare Meßgenauigkeit erforderlichen Minimum am Persäure gearbeitet wurde. Bei der gewählten Persäurekonzentration bestimmt praktisch nur die bei der Titration erreichbare Genauigkeit, d.h. im vorliegenden Falle die Schärfe der Endpunktsbestimmung, den Meßfehler. Die geringste Menge 0.1n Thiosulfat, die in der Nähe des Äquivalenzpunkts noch eine erkennbare Farbänderung hervorrief, war 0.001 ccm. Jede Titration ist also - unabhängig von der Menge des verbrauchten Thiosulfats - mindestens um ± 0.001 ccm unsicher. Wenn, wie im vorliegenden Beispiel, die gemessene Thiosulfatmenge zwischen 0.093 und 0.010 ccm variiert wird, so steigt der allein dadurch hervorgerufene Fehler von ca. $\pm 1\%$ auf $\pm 10\%$ an. Das kommt in der mit fortschreitender Reaktion zunehmenden Streuung der Meßpunkte deutlich zum Ausdruck (Abb. 10). Hierin liegt auch der Grund dafür, daß zur Auswertung der kinetischen Messung die "beste Gerade" durch Schätzung ermittelt und nicht berechnet wurde.

Wenn es die Größe der zu bestimmenden RG-Konstanten zuließ, wählte man eine Persäure-Anfangskonzentration von ca. 1 mMol/l. Der durch die Unschärfe des Äquivalenzpunkts verursachte Fehler ist dann mit max. $\pm 3\%$ von gleicher Größenordnung wie die übrigen Fehlerquellen, z.B. Pipettierfehler. Für mit dieser höheren Persäurekonzentration ausgeführte kinetische Messungen, wie z.B. die in Abb. 12 zusammengefaßten, ergab die Fehlerrechnung einen rel. Fehler der RG-Konstanten von ± 1 bis 2%.

Auch hier wurden wieder die Zeitintervalle als fehlerfrei betrachtet. Da jeder Injektionsvorgang ca. 2 - 3 sec benötigt, kann man die Unsicherheit der Zeitbestimmung auf ± 1 sec. abschätzen. Bei Zeitintervallen von 2 Min. erreicht dann der rel. Fehler die mit dem der Konzentrationsbestimmung vergleichbare Größe von ca. $\pm 1\%$. Kürzere Intervalle wurden daher nach Möglichkeit vermieden. Jedoch war die Verlängerung der Reaktionszeit durch Herabsetzen der Azomethin-Konzentration unter ca. 10 mMol/l,

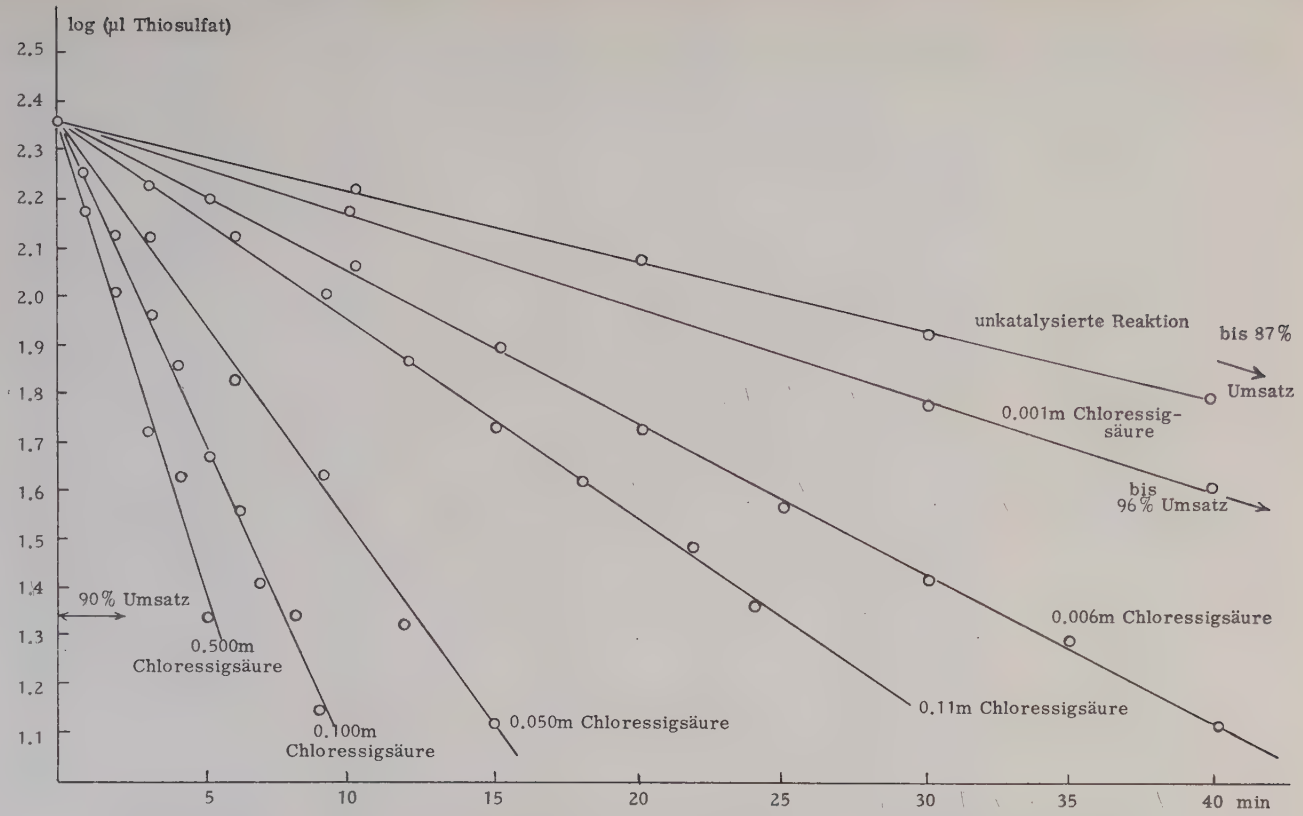


Abb. 12 Reaktionsgeschwindigkeit von Benzyliden-tert.-butylamin mit Perbenzoesäure in Äther bei 0^0 und verschiedenen Chloressigsäure-Konzentrationen. [Azomethin] = 25.8 mMol/l, [Persäure] = 0.75 mMol/l; modifizierte Standardmethode.

wie das obige Beispiel (Abb. 11) zeigt, ebenfalls mit größerer Ungenauigkeit verbunden.

Schwer abzuschätzen sind die Fehler, die beim Herstellen kleiner Azomethin-Konzentrationen auftreten, da keine analytische Methode zur Kontrolle der aus der Einwaage berechneten Werte zur Verfügung steht. Es wurden daher nur in den Fällen, in denen die Größe der zu bestimmenden RG-Konstanten keine andere Wahl ließ, die Konzentrationsverhältnisse so gewählt, daß die Meßergebnisse nach 2. Ordnung auszuwerten waren.

Von größerer Bedeutung als die Streuung der einzelnen Meßpunkte ist die Reproduzierbarkeit der einmal gefundenen Geschwindigkeitskonstanten. Auf diese wirken sich einige Fehlerquellen aus, die in der einzelnen kinetischen Messung als systematische Fehler alle Meßpunkte gleichmäßig treffen, z.B. Fehler bei der Herstellung der Azomethinlösung, wechselnde Reinheit der verwendeten Azomethine und Lösungsmittel sowie systematische Fehler beim Abmessen der Probenvolumina (verschiedene Meßkolben und Pipetten). Für eine Berechnung der Reproduzierbarkeit liegen zu wenig unter gleichen Bedingungen ausgeführte mehrfache Bestimmungen derselben RG-Konstanten vor. die folgenden Beispiele geben einen Anhaltspunkt: In Tab. 1 und 2 beträgt die Streuung der gemessenen RG-Konstanten 2. Ordnung $\pm 1\%$, die der Doppelmessungen in Tab. 5 $\pm 2\%$, Tab. 11 $\pm 0.5\%$, Doppelmessungen in Tab. 14 und 16 $\pm 2\%$. Man wird also im Durchschnitt mit einer Reproduzierbarkeit der gemessenen RG-Konstanten von ca. $\pm 2\%$ rechnen können.

d) Variationen der kinetischen Methode für spezielle Probleme

Untersuchungen der Säurekatalyse

In stärker als 0.1m essigsaurer bzw. 0.01m chloressigsaurer Lösung kann man die sonst zur Beendigung der Reaktion verwendete, annähernd neutrale Natriumjodid-Lösung nicht mehr verwenden, da in saurer Lösung auch Oxaziridine Jod freisetzen. Für die Untersuchung der Säurekatalyse am Benzyliden-tert.-butylamin, das kein Enamin bilden kann, konnte man durch Neutralisation der Säure mit Natronlauge die Störung beseitigen. Der Cadmiumacetat-Zusatz zur Stopplösung hat natürlich im alkalischen Milieu keinen Sinn, da Cadmiumhydroxid ausfällt. Die Stopplösung wurde in diesen Fällen mit einer 5-ccm-Injektionsspritze dosiert, und zwar so knapp, daß die Reaktionsmischung keinesfalls alkalisch reagierte.

Bei Cyclohexyliden-anilin induzierte die Anwesenheit von Acetat-Ionen auch im schwach sauren Gebiet den Verbrauch des gebildeten Jods.

Glücklicherweise ist das aus diesem Azomethin gebildete Oxaziridin gegen Essigsäure ziemlich stabil, so daß nach der gewöhnlichen Standardmethode gearbeitet werden konnte. Die Proben wurden innerhalb 1 Minute nach Beendigung der Reaktion titriert, um die Störungen möglichst gering zu halten.

Chloressigsäure mußte jedoch auch bei diesem Azomethin im Augenblick der Zugabe des Jodids entfernt sein. Man erreichte dies durch Zusatz der äquivalenten Menge Natronlauge wie oben beschrieben; das Chloracetat-Anion war nicht mehr basisch genug, um unerwünschte Nebenreaktionen auszulösen. Bei diesen kinetischen Versuchen bestand der Verdacht, daß das Cyclohexyliden-anilin schon vor dem Persäure-Zusatz durch eine unbekannte Nebenreaktion verbraucht wurde. Um diese zu unterdrücken, legte man nur die Chloressigsäure vor und injizierte kurz vor Reaktionsbeginn die Persäure, zum Reaktionsbeginn das Azomethin. Dessen Konzentration berechnete man aus dem Gewicht der injizierten Menge.

Acetophenon-cyclohexylimin und Cyclooctyliden-anilin

Neutrale Lösungen dieser Azomethine verbrauchen Jod. Um diese Störung zu verhindern, mußte die Stopplösung ca. 2m an Essigsäure gemacht werden. Dabei ließ sich eine Reaktion des Oxaziridins mit dem Jodid nicht vermeiden. Durch Titration der Proben unmittelbar nach dem Abstoppen wurde der Fehler möglichst gering gehalten. Dennoch konnten diese kinetischen Versuche nur bis ca. 60 % Umsatz verfolgt werden. Mit Hilfe von Kontrollösungen, die das 3-Methyl-2-cyclohexyl-3-phenyl-oxaziridin in gleicher Konzentration enthielten, überzeugte man sich, daß dieses Oxaziridin unter den Reaktionsbedingungen innerhalb einer Minute praktisch noch nicht angegriffen wurde.

Von 3.3-Heptamethylen-2-phenyl-oxaziridin ist nach den Ergebnissen mit Cyclohexyliden-anilin anzunehmen, daß es gegen Jodid noch stabiler ist.

Cinnamyliden-anilin und Mesoxalsäure-diäthylester-anil

Diese beiden Azomethine haben fast genau dieselbe Farbe wie das Trijodid-Anion bzw. der Jod-Methanol-Komplex; die Endpunktsbestimmung versagte in diesen Fällen.

Man verwendete zum Abstoppen daher eine rein wäßrige, stärkehaltige Natriumjodid-Lösung. Zwei Nachteile dieser Methode beeinträchtigten die Genauigkeit dieser kinetischen Versuche erheblich: Auch bei intensivem Mischen der beiden Phasen ist die Umsetzung des Jodids mit der Persäure ziemlich langsam. Das gebildete Jod bleibt zum größten Teil in der Ätherphase. Beim Titrieren wurde der Jodstärke-Komplex in der wäßrigen Phase rasch entfärbt und es dauerte immer einige Zeit, bis die blaue Farbe wieder auftrat. Die Titration erforderte so etwa 10 Min.; die Endpunktsermittlung wurde ungenau.

e) Berechnung der Funktion für die Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante des Benzyliden-tert.-butylamins von der Chloressigsäure-Konzentration.

Die Gleichgewichts-Konzentration an y in Gl. 6 ist nach Gl. 8 abhängig von A_o und S_o (der Konzentration an Chloressigsäure):

$$k_{1\psi} + k_2(A_o - y) + k_3 \cdot y \tag{6}$$

$$\frac{y}{(A_o - y)(S_o - y)} = K \tag{8}$$

Zur Auswertung wird der Zahlenwert von K benötigt. Zu seiner näherungsweisen Berechnung wurde von der Annahme ausgegangen, daß für höhere Säurekonzentrationen $(S_o - y) = S_o$ gesetzt werden kann. Gl. 8 vereinfacht sich dann zu

$$K = \frac{y}{(A_o - y)\, S_o}, \quad y = \frac{KA_o S_o}{KS_o + 1} \tag{18}$$

Löst man Gl. 6 nach y auf und vereinigt mit Gl. 18, so ergibt sich

$$\frac{KA_o S_o}{KS_o + 1} = \frac{k_{1\psi} - k_1 A_o}{k_3 - k_2} \tag{19}$$

In Gl. 19 sind zwei Unbekannte, K und k_3, die sich durch Einsetzen zweier Wertepaare für $k_{1\psi}$ und S_o berechnen lassen. Man verwendete:

$S_o = 51.6$ mMol/l, $k_{1\psi} = 3.15 \cdot 10^{-4} \cdot \text{sec}^{-1}$

$S_o = 515$ mMol/l, $k_{1\psi} = 7.35 \cdot 10^{-4} \cdot \text{sec}^{-1}$

Man erhielt so in erster Näherung K = 7.06. Mit diesem Zahlenwert und Gl. 8 erhält man y und damit auch S_o - y. Die so gefundenen Werte für S_o - y wurden nun statt der S_o-Werte in Gl. 19 eingesetzt und ergaben als zweite Näherung: K = 11.3 und dazugehörig k_3 = 0.346 l/Mol · sec.
Diese Werte änderten sich bei einer Wiederholung der obigen Rechnung nicht mehr. Mit diesen beiden Zahlen wurde nun durch Einsetzen der verschiedenen S_o-Werte in Gl. 8, Bestimmung des zugehörigen y und Einsetzen in Gl. 6 Punkt für Punkt die in Abb. 5 gezeichnete Kurve berechnet. Dabei ergab sich, daß man durch Variation des K-Wertes die Übereinstimmung mit den zur obigen Näherungsrechnung nicht verwendeten Meßwerten verbessern konnte. Die beste Übereinstimmung ergab sich mit K = 12.0.

4. Umsetzungen einiger Oxaziridine mit Acetylendicarbonsäure-dimethylester

Alle NMR-Spektren wurden mit einem Varian A60-Gerät in $DCCl_3$ mit Tetramethylsilan als internem Standard aufgenommen. IR-Spektren mit Leitz-Spektrograph Modell III.

a) 2-Phenyl-3.3-pentamethylen-oxaziridin (XVI) und Acetylendicarbonsäure-dimethylester (XV)

XVI wurde nach (14) in 61proz. Ausbeute erhalten. 525 mg (3.0 mMol) davon löste man in 15 g XV und erwärmte in einem 25-ccm-Zweihalskolben unter Stickstoff auf 80-100°. Nach jeder Stunde wurde ein Tropfen der Lösung entnommen und mit schwefelsaurer methanol. Natriumjodid-Lösung auf aktiven Sauerstoff geprüft; nach 6 Stdn. setzte die Probe kein Jod mehr frei. Das Oxaziridin war also vollständig verbraucht. Man zog nicht umgesetztes XV bei 40-50° (Bad)/0.001 Torr ab und gewann 14.1 g zurück. Der Rückstand destillierte bei 100-130° (Bad)/0.001 Torr. Man erhielt 471 mg (90%) des N-Phenyl-ε-caprolactams (XVII), Schmp. 70-73°.

Zur Sicherung der Identität wurden 100 mg XVI nach KRIMM (14) in siedendem Xylol zu XVII isomerisiert. Beide Substanzen hatten nach Umkristallisieren aus Petroläther denselben Schmp. von 75°; der Mischschmp. war ohne Depression. Die IR-Spektren waren identisch (Säureamidbande bei 1660/cm).

In einem weiteren Versuch erhitzte man in gleicher Weise 262 mg (1.5 mMol) XVI in 7.5 g XV 20 Stdn. auf 115-120°. Die Aufarbeitung wie oben beschrieben ergab 352 mg eines bei 100-150° (Bad)/0.001 Torr destillierendes gelbliches Öl, das erstarrte und

Schmp. 104-109° aufwies. Eine Probe wurde aus Methanol umkristallisiert und schmolz bei 116-117°. Analyse und Molgewicht sprachen für $C_{12}H_{14}O_8$, also ein Dimerisationsprodukt des Acetylendicarbonesters (XV).

(Sp 18) 3.355 mg Substanz, 6.126 mg CO_2, 1.430 mg H_2O

$C_{12}H_{14}O_8$ (286.24) Ber. C 50.35 H 4.77
Gef. C 49.83 H 4.93
Mol.-Gew. 284 (osmometr., $CHCl_3$, 37°)

b) 2-tert.-Butyl-oxaziridin (XXII) und Acetylendicarbonsäure-dimethylester (XV)

Unter Stickstoff erwärmte man 1.01 g (10 mMol) XXII und 10 g (70 mMol) XV eine Woche auf 30-40°; dann war das Oxaziridin verbraucht. Nicht umgesetztes XV wurde bis 40° (Bad)/0.001 Torr abgezogen (7.38 g). Der Rückstand wurde an neutralem Aluminiumoxid (Woelm, Akt.St. I, Säule 20 · 2 cm) chromatographiert. Benzol eluierte 1.63 g eines gelben Öls, das aus zwei Hauptkomponenten bestand (NMR-Spektrum). Man trug das Öl auf fünf 20 · 20-cm-Platten mit 2 mm Kieselgel (Merck, Nr $PF_{254+366}$) auf und entwickelte mit Benzol/Äther (90 : 10). Nach dreimaligem Entwickeln hatten sich drei scharfe Zonen separiert. Die Hauptmenge (1.13 g) war in der zweiten Zone, die immer noch beide im NMR-Spektrum zu unterscheidenden Komponenten im Verhältnis 63 : 37 enthielt. Die erste Zone lieferte 87 mg eines gelben Öls, das nicht kristallisierte und dessen NMR-Spektrum, das bereits diskutiert wurde, für die Struktur XXV spricht.

Die dritte Zone bestand aus hellbraunem Harz, das mit dem Äthanol-Eluat der Säulenchromatographie vereinigt wurde. Beim Verreiben mit dem gleichen Volumen Äther kristallisierten 472 mg einer Substanz, der möglicherweise die Struktur XXVI zukommt. Das bereits sehr reine Produkt (Schmp. 159-160°) wurde zur Analyse aus Äther umgelöst; Schmp. 160-161°.

(Sp 21/2) 4.137 mg Substanz, 8.394 mg CO_2, 2.640 mg H_2O
3.096 mg Substanz, 0.176 ccm N_2 bei 26° und 723 Torr

$C_{21}H_{32}N_2O_9$ (456.50) Ber. C 55.25 H 7.07 N 6.14
Gef. C 55.37 H 7.14 N 6.17
Mol-Gew. 454 (osmometr., Aceton, 37°)

Die ölige Hauptfraktion der zweiten Zone verdünnte man mit 0.5 ccm Äther und überließ der Kristallisation: 375 mg 1.4-Di-tert.-butyl-1.4-dihydro-pyrazin-tetracarbonsäure-(2.3.5.6)-tetramethylester (XXIII) in leuchtend gelben Kristallen, die nach Waschen mit wenig auf -30^0 gekühltem Äther analysenrein waren; Schmp. 106-107°.

(Sp 23) 3.892 mg Substanz, 8.030 mg CO_2, 2.470 mg H_2O
3.695 mg Substanz, 0.206 ccm N_2 bei 26^0 und 726 Torr

$C_{20}H_{30}N_2O_8$ (426.48) Ber. C 51.32 H 7.09 N 6.57
Gef. C 51.30 H 7.10 N 6.08
Mol.-Gew. 411 (osmometr., Benzol, 37^0)

Die Mutterlauge dieser Kristalle wurde mit Cyclohexan bis zur beginnenden Trübung versetzt. Über Nacht schied sich eine ölige Phase mit wenig Kriställchen von XXIV ab. Einige Kristalle wurden entnommen und ihr Schmp. zu 84-86° bestimmt. Nach Abdekantieren der Cyclohexanschicht, die beim Verdunsten praktisch keinen Rückstand hinterließ, rieb man mit wenig Äther an und impfte, worauf das Öl größtenteils kristallisierte. Es gelang nicht, die Kristalle (Schmp. 70-80°) vollständig vom Öl zu befreien; sie waren jedoch für die Aufnahme eines NMR-Spektrums genügend rein. Die Formulierung als 1-tert.-Butyl-pyrrol-tetracarbonsäure-(2.3.4.5)-tetramethylester (XXIV) bedarf der Sicherung.

Die Ausb. an XXIII und XXIV wurden aus dem NMR-Spektrum der öligen Hauptfraktion ermittelt, deren tert.-Butyl-Signale ein Flächenverhältnis von 63 (8.63 τ, zwei tert.-Butylgruppen) zu 37 (8.29 τ, eine tert.-Butylgruppe)) aufwiesen. 1.13 g dieser Fraktion bestanden also aus 525 mg (25%) XXIII und 605 mg (18%) XXIV.

2-Cyclohexyl-3.3-pentamethylen-oxaziridin (10 mMol) ergab unter denselben Bedingungen hauptsächlich braunes Harz. Man isolierte durch Säulenchromatographie nur 98 mg gelbes Öl, aus dem kein einheitliches Produkt gewonnen werden konnte.

c) 2-tert.-Butyl-3-phenyl-oxaziridin (XXXII) und Acetylendicarbonsäure-dimethylester (XV)

Man erwärmte 1.77 g (10 mMol) XXXII in 10 ccm XV unter Stickstoff 10 Stdn. auf 80-90° und entfernte überschüssiges XV wie üblich. Die chromatographische Trennung an der im obigen Versuch beschriebenen Säule erfolgte mit Petroläther und ergab 2.55 g eines farblosen Öls, das, mit ca. 0.5 ccm Äther verdünnt, bei -5^0 kristallisierte:

1.96 g (61 %) farblose, derbe Prismen des 2-tert.-Butyl-3-phenyl-Δ^4-isoxazolin-dicarbonsäure-(4.5)-dimethylesters (XXXIV), Schmp. 66-69°, die nach Waschen mit wenig auf -30° gekühltem Äther analysenrein waren.

NMR-Spektrum (Deuterochloroform): Singletts bei 8.8; 6.25; 6.1 und 4.6 τ, Multiplett um 2.6 τ; Intensitäten 9 : 3 : 3 : 1 : 5. IR-Spektrum (KBr): Esterbanden bei 1745 und 1710/cm, CC-Doppelbindung bei 1660/cm.

(Sp 29) 4.329 mg Substanz, 10.050 mg CO_2, 2.555 mg H_2O
4.875 mg Substanz, 0.275 ccm N_2 bei 26° und 707 Torr

$C_{17}H_{21}NO_5$ (319.37) Ber. C 63.95 H 6.63 N 4.39
Gef. C 63.36 H 6.60 N 4.49

Die Substanz färbt sich ab etwa 120° intensiv rot. 157 mg (0.5 mMol) XXXIV wurden mit 5 ccm methanol. 2.4-Dinitro-phenylhydrazin-Lösung 3 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Das Dünnschichtchromatogramm (Benzol/Äther (90 : 10) zeigte nur Ausgangsmaterial.

2-tert.-Butyl-oxaziridin(XXII, 10 mMol) wurde in 25 ccm Phenyl-isocyanat 20 Stdn. auf 130-135° erwärmt. Die Destillation ergab nur Ausgangsmaterial. 2-Cyclohexyl-3.3-pentamethylen-oxaziridin reagierte unter diesen Bedingungen ab; definierte Produkte wurden nicht isoliert.

Zusammenfassung

1. Die Kinetik der Reaktionen des Benzyliden-tert.-butylamins, des Cyclohexylidenanilins sowie einiger weiterer Azomethine mit Perbenzoesäure wird untersucht. Für die Mehrzahl der Messungen betrug die Reaktionstemperatur 0^0; meistverwendetes Lösungsmittel war Diäthyläther. Die Reaktion ist 2. Ordnung.

2. Die Geschwindigkeitskonstanten der Aryliden-tert.-butylamine erfüllen eine HAMMETT-Beziehung mit $\rho = -0.16$; diejenigen der Cyclohexyliden-N-arylamine eine solche mit $\rho = -2.4$.

3. Die RG-Konstanten verschiedener Benzyliden-Alkylamine unterscheiden sich maximal um einen Faktor 2; ein sterischer Effekt ist nicht festzustellen. Bei Anilen aliphatischer Ketone bewirkt steigende sterische Abschirmung des Azomethin-Kohlenstoffs eine Herabsetzung der RG-Konstanten um das 120fache. Die RG-Konstanten der Anile des Pivalaldehyds und des entsprechenden Methylketons Pinakolon verhalten sich wie 1 : 0.4.

4. Bei Anwesenheit von Carbonsäuren tritt ein zusätzlicher Term 3. Ordnung in der Reaktionsgeschwindigkeits-Gleichung auf, der bei Essigsäure-Konzentrationen unter 10 mMol/l keine Rolle spielt. Die katalytische Wirkung der Säure besteht in einer der Reaktion mit der Persäure vorangehenden reversiblen Protonierung des Azomethin-Stickstoffs.

5. Die Reaktion des Cyclohexyliden-anilins mit Perbenzoesäure wird von Chloressigsäure zunächst katalysiert, bei höheren Säurekonzentrationen aber gehemmt. Experimentelle Schwierigkeiten stellen dieses Ergebnis etwas in Frage.

6. Die RG-Konstante der Umsetzung des Benzyliden-tert.-butyl-amins mit Perbenzoesäure nimmt mit steigender Polarität des Solvens zu; die log k_2-Werte folgen für 5 Lösungsmittel dem E_T30-Parameter. In Äther, Tetrahydrofuran und in geringerem Maße in Essigsäureäthylester ergeben sich zu kleine RG-Konstanten. Diese Erscheinung wird auf die H-Verbrückung der Persäure mit den basischen Solventien zurückgeführt.

7. Die kinetischen Resultate sind im Einklang mit einem mehrstufigen Reaktionsmechanismus. Determinierender Schritt ist die Addition von Perbenzoationen bzw. Perbenzoesäure an protoniertes Azomethin zu einem Persäure-α-aminoalkylester,

der in rascher Folgereaktion den Oxaziridin-Ring schließt. Folgende Alternativen werden ausgeschlossen: a) ein der Epoxidation ähnlicher Mehrzentrenprozeß; b) der Oxaziridin-Ringschluß als langsamster Schritt im zweistufigen Reaktionsschema. Die Oxaziridin-Bildung verkörpert neben der Epoxydation und der BAEYER-VILLIGER-Reaktion einen neuen Typ der Persäure-Reaktion. Ihr Mechanismus ist dem der Azomethin-Hydrolyse nahe verwandt.

8. 2-tert.-Butyl-3-phenyl-oxaziridin ergibt beim Erwärmen mit Acetylendicarbonsäure-dimethylester das Addukt des isomeren Nitrons, 2-tert.-Butyl-3-phenyl-Δ^4-isoxazolin-(4.5)-dicarbonsäure-dimethylester, während 2-tert.-Butyl-oxaziridin mit demselben zu einem Gemisch dreier Produkte reagiert. Eines davon ist 1.4-di-tert.-Butyl-1.4-dihydro-pyrazin-(2.3.5.6)-tetracarbonsäure-tetramethylester, dessen Entstehen mit dem intermediären Auftreten von 1-tert.-Butyl-Δ^2-azirin-(2.3)-dicarbonsäure-dimethylester erklärt wird.

LITERATURVERZEICHNIS

(1) Zusammenfassende Darstellung: D. SWERN, Org.Reactions 7, 378 (1953).

(2) Zusammenfassende Darstellung: W.D. EMMONS, "Oxaziranes" in "The Chemistry of Heterocyclic Compounds", Herausgeber A. WEISSBERGER, Bd. 19/I, S. 624, Interscience Publishers 1964.

(3) Zusammenfassende Darstellung: E. SCHMITZ, "Three Membered Rings with Two Hetero Atoms" in "Advances in Heterocyclic Chemistry", Herausg. A.R. KATRITZKY, Bd. 2, S. 83, Academic Press New York - London 1963.

(4) E. SCHMITZ, R. OHME und D. MURAWSKI, Chem.Ber. 98, 2516 (1965).

(5) Zusammenfassende Darstellung: C.H. HASSALL, Org.React. 9, 73 (1957).

(6) W.v.E. DOERING und E. DORFMANN, J.Am.Chem.Soc. 75, 5595 (1953).

(7) a) W.J. LYNCH und K. PAUSACKER, J.Chem.Soc. (London) 1955, 1525.

b) Y. OGATA und I. TABUSHI, J.Am.Chem.Soc. 83, 3440 (1961).

(8) a) S.L. FRIESS und H. SOLOWAY, J.Am.Chem.Soc. 73, 3968 (1951).

b) S.L. FRIESS und P. FRANKENBURG J.Am.Chem.Soc. 74, 2679 (1952).

c) M.F. HAWTHORNE und W.D. EMMONS J.Am.Chem.Soc. 80, 6398 (1958).

(9) J.O. EDWARDS, "Peroxide Reaction Mechanisms", Interscience Publishers 1962, S. 67.

(10) M.F. HAWTHORNE und R.D. STRAHM, J.Org.Chemistry 22, 1263 (1957).

(11) a) M. KAMLET und L. KAPLAN, J.Org.Chemistry 22, 567 (1957).

b) F. KRÖHNKE, Liebigs Ann.Chem. 604, 203 (1957).

c) J.S. SPLITTER und M. CALVIN, J.Org.Chemistry 23, 651 (1958).

d) R. BONNET, V.M. CLARK und A. TODD, J.Chem.Soc. (London) 1959, 2101.

e) K. SHINAZAWA und I. TANAKA, J.Phys.Chem. 68, 1205 (1964).

f) L. KAMINSKY und M. LAMCHEN, Chem.Comm. (London) 1965, 130.

g) J.S. SPLITTER und M. CALVIN, J.Org.Chemistry 30, 3427 (1965).

(12) E. HÖFT und A. RIECHE, Angew.Chemie 77, 548 (1965).

(13) A. PADWA, J.Am.Chem.Soc. 87, 4365 (1965).

(14) H. KRIMM, Chem.Ber. 91, 1057 (1958).

(15) L. HORNER und E. JÜRGENS, Chem.Ber. 90, 2184 (1957).

(16) R.S. TAYLOR und L.B. SMITH, J.Am.Chem.Soc. 44, 2456 (1922).

(17) M. BERGMANN, R. ULPTS und Ch. WITTE, Ber.dtsch.chem.Ges. 56, 679 (1923) siehe auch (11e) und (11g).

(18) a) H.H. JAFFE, Chem.Reviews 53, 191 (1953).

b) H.C. BROWN und Y.OKAMOTO, J.Am.Chem.Soc. 80, 4980 (1958).

(19) W.J. LAYER, Chem.Reviews 63, 489 (1963).

(20) K.M.J. RASA und J.O. EDWARDS, J.Am.Chem.Soc. 84, 763 (1962).

(21) E.H. CORDES und W.P. JENCKS, J.Am.Chem.Soc. 85, 2843 (1963).

(22) W.P. JENCKS, Simple Carbonyl Reactions in "Progress in Physical Organic Chemistry", Herausg. S.G. COHEN, A. STREITWIESER jr. und R.W. TAFT, Band 2, Seite 63, Interscience Publishers 1964.

(23) V.I. MINKIN und E.A. MEDYANTSEVA, J.Gen.Chem. (USSR) 35, 1948 (1965).

(24) A.V. WILLI, Säurekatalytische Reaktionen der organischen Chemie, Verlag Fr. Vieweg, Braunschweig 1965, Seite 33.

(25) a) H. KWART und D. HOFFMANN, J.Org.Chemistry 31, 419 (1966).

b) H.KWART, P.S.STARCHER u. S.W.TINSLEY, Chem.Comm. (London) 1967,335.

(26) K. DIMROTH, C. REICHARDT, T. SIEPMANN und F. BOHLMANN, Liebigs Ann.Chem. 661, 1 (1963).

(27) a) G. BERTI und F. BOTTARI, J.Org.Chemistry 25, 1286 (1960)

b) V.N. SAPUNOV und N.N. LEBEDEV: Z.org.Ch. (USSR) 2, 225 (1966) (Die Arbeit lag nur als Referat in deutscher Übersetzung vor).

(28) G. BRAUN, Org.Syntheses, Coll.Vol. I, 431.

(29) J.R. MOYER und N.C. MANLEY, J.Org.Chemistry 29, 2099 (1964).

(30) H. CUMMINS und C.G. OVERBERGER, J.Amer.Chem.Soc. 75, 4250 (1953).

(31) W. BUNGE in HOUBEN, WEYHL, MÜLLER, "Methoden der organischen Chemie" Band I/2 S. 765 (G.Thieme-Verlag, Stuttgart 1959).

(32) W.D. EMMONS, J.Amer.Chem.Soc. 79, 5739 (1957).

(33) K.v. AUWERS und B. OTTENS, Ber.dtsch.chem.Ges. 57, 446 (1924).

(34) E.A. STECK, L.L. HALLOCK und C.M. SUTER, J.Am.Chem.Soc. 70, 4063 (1948).

(35) A. SKITA und C. WULFF, Ber.dtsch.chem.Ges. 59, 2683 (1926).

(36) L.A. BIGELOW und H. EATOUGH, Org.Syntheses, Coll.Vol. I, 80.

(37) B.A. PORAI-KOSHITS und Mitarb., J.Gen.Chem. (USSR) 17, 1774; C.A. 42,5865a.

(38) W.v. MILLER und J. PLÖCHL, Ber.dtsch.chem.Ges. 31, 2706 (1898).

(39) A. ELBERS, Liebigs Ann.Chem. 227, 352 (1885).

(40) J. HOCH, Compt.rend. 199, 1428 (1934).

(41) W.C. BAIN, P.D. RITCHIE und A.E. WRIGHT, J.Chem.Soc. (London) 1964, 1454.

(42) K. ALDER und G. STEIN, Liebigs Ann.Chem. 501, 1 (1933).

(43) J.J.van DAALEN, A. KRAAK und J.F. ARENS, Rec.Trav.Chim. 80, 810 (1961).

(44) O. DOEBNER und W.v. MILLER, Ber.dtsch.chem.Ges. 16, 1664 (1883).

(45) G. KRESZE, Angew.Chemie, 74, 781 (1962).

(46) T.K. WALKER, J.Chem.Soc. (London) 125, 1623 (1924).

(47) R. TIOLLAIS, Bull.Soc.Chim.France 1947, 708.

(48) C.W. KRUSE und R.F. KLEINSCHMIDT, J.Am.Chem.Soc. 83, 213 (1961).

(49) M.D. HURWITZ, C.A. 46, 8146 (1952) (U.S. Patent).

(50) G.M. MIGNONAC, Comt.rend. 170, 936 (1920).

(51) H. FRIEDRICH und K. SEPP, C.A. 53, 4207 f (Deutsches Bundespatent).

(52) E. SCHMITZ und D. MURAWSKI, Chem.Ber. 98, 2525 (1965).

(53) H. SEIDL, Dissertation, Universität München 1963.

(54) E. WINTERFELD und H.J. DILLINGER, Chem.Ber. 99, 1558 (1966).

Lebenslauf

Am 16. Oktober 1938 kam ich als Sohn des Professors der Mineralogie Kurt Spangenberg und seiner Ehefrau Elisabeth, geb. Kijak, in Breslau zur Welt. Von 1945 bis 1948 besuchte ich die Volksschule in Heidenheim/Brenz, anschließend das Hellenstein-Gymnasium am selben Ort. Im März 1957 erwarb ich das Reifezeugnis.

Mit dem Studium der Chemie begann ich im Sommer-Semester 1957 an der Ludwig-Maximilians-Universität in München. Im Februar 1961 legte ich die Diplomchemiker-Vorprüfung, im Juli 1963 die Diplomchemiker-Hauptprüfung ab. Seit September 1963 arbeitete ich unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. Rolf Huisgen an meiner Diplom- und Doktorarbeit.

Von Februar bis September 1965 war ich als wissenschaftliche Hilfskraft beschäftigt; von Oktober 1965 bis September 1967 verwaltete ich die Stelle eines wissenschaftlichen Assistenten. Seither bin ich als wissenschaftlicher Assistent am Max-Plank-Institut für Eiweiß- und Lederforschung tätig.